d'enregistrement
au C.N.R.S.
A.O. 4954

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Ivan MENTRÉ

PREMIÈRE THÈSE

" Tautomérie zwitterionique des acides amino benzoïques et naphtoïques "

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 20-XI-1970 devant la Commission d'examen

M. SOUCHAY	Président
M. SCHAAL	Examinateurs
M. TRÉMILLON	
M. NORMANT	

N° d'enregistrement
au C.N.R.S.
A.O. 4954

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Ivan MENTRÉ

PREMIÈRE THÈSE

" Tautomérie zwitterionique des acides amino benzoïques et naphtoïques "

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 20-XI-1970 devant la Commission d'examen

M. SOUCHAY	Président
M. SCHAAL	Examinateurs
M. TRÉMILLON	
M. NORMANT	

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

A ma Femme

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551508_0002

Je remercie Messieurs les Professeurs SOUCHAY , TREMILLON , NORMANT d'avoir bien voulu juger ce mémoire et de m'avoir fait part de leurs suggestions .

Je tiens à témoigner toute ma gratitude à Monsieur le Professeur SCHAAl , qui m'a permis de réaliser la majeure partie de cette étude dans son laboratoire et pour l'attention qu'il a toujours accordée à mon travail .

Je veux lui associer dans ma reconnaissance Monsieur GABORIAUD , Docteur-es-Sciences , pour l'aide qu'il m'a prodiguée dans la mise au point de mes connaissances sur les solvants mixtes , et pour toutes les discussions enrichissantes que nous avons eues .

Je remercie Monsieur le Professeur SIGWALT pour l'aide matérielle qu'il m'a accordée , en me confiant un poste dans son service d'enseignement .

Les produits étudiés ici ont été préparés en grande partie au laboratoire de Chimie Analytique de l'Institut National Supérieur de Chimie Industrielle de Rouen . C'est là , également , que les spectres infra-rouge ont été tracés . Je tiens à remercier Messieurs CAULLET et PETITCOLAS pour les conseils qu'ils m'ont donnés .

Les installations "basse température" ont été mises à ma disposition par Monsieur DOUZOU du service de Biospectroscopie de l'Institut de Biologie Physico-Chimique ; Monsieur HUI BON HOA m'a donné de précieux conseils pour l'utilisation de ces techniques . Qu'ils veuillent bien accepter mes remerciements pour leur aide précieuse .

J'ai toujours trouvé dans les laboratoires de recherche et d'application de la FMC SA. encouragements et aide matérielle . Que Monsieur KOPP , Directeur de l'usine d'Oissel , et Messieurs ROE et THIROT , du laboratoire de recherche , trouvent ici un témoignage de ma reconnaissance .

Certains des produits utilisés m'ont été fournis gracieusement par des entreprises chimiques . Je remercie tout particulièrement les sociétés :

- *BAYER A.G. Leverkusen - Bayerwerk*
- *SANDOZ Bâle*
- *CASSELLA A.G. Frankfurt - Fechenheim*
- *CIBA Bâle*

pour l'aide qu'elles m'ont ainsi accordée .

SOMMAIRE

INTRODUCTION..... 1

A - ETUDE INFRA-ROUGE..... 5

I - Attribution des fréquences 9

II - Distinction entre formes tautomères..... 16

I° PARTIE

B - DEFINITIONS..... 20

I - Définitions..... 20

II - Modification des équilibres..... 22

III- Solvants mixtes..... 31

C - DETERMINATION DES CONSTANTES..... 33

I - Construction des échelles p^SH..... 33

II-- Titrages potentiométriques..... 38

III- Titrages spectrophotométriques..... 44

D - RESULTATS EXPERIMENTAUX..... 50

I - Acides non substitués..... 50

II - Comparaison des méthodes..... 52

III- Détermination des constantes de dissociation..... 64

II° PARTIE

E - METHODES D'APPROXIMATION..... 66

I - Réaction A..... 67

II - Réaction B..... 68

III- Réaction C..... 73

IV - Réaction D..... 74

V - Déplacement de l'équilibre de tautomérie Z..... 82

F - COMPARAISON DES RESULTATS..... 85

I - Comparaison des résultats..... 85

II - Critique des méthodes..... 89

III- Obtention des constantes vraies..... 90

G - MODIFICATIONS DE L'EQUILIBRE DE TAUTOMERIE Z..... 94

I - Effets de force ionique..... 94

II - Effet de solvant..... 95

III- Effet de température.....101

IV - Conclusion.....115

III° PARTIE

H - RELATIONS D'ENTHALPIE LIBRE 117
I - Relations d'enthalpie libre..... 117
II - Acides de type AH 118
III- Acides de type BH^+..... 121
IV - Conclusion..... 124
I - ETUDE DE LA SOLVATATION..... 126
I - Relations entre structure et réactivité..... 126
II - Effets de solvant sur les acides étudiés..... 128
III- Discussion..... 131
IV - Conclusion..... 134

CONCLUSION..... 139

BIBLIOGRAPHIE

ANNEXES

INTRODUCTION

Dans la famille des amino acides , de formule générale (1) , on examine souvent séparément les " *acides aminés* " , a cause de leur présence significative dans les composés biologiques .

(1)

T = groupement organique

Si les problèmes posés par la structure des composés ont été abondamment étudiés pour les "acides aminés" , il n'en est pas de même pour les autres amino-acides , et en particulier pour ceux qui appartiennent à la série aromatique .

D'une manière générale , dès que coexistent , sur la même molécule , deux centres réactifs -l'un acide -AH , l'autre basique -B - on peut envisager l'échange d'un proton entre ces deux groupes , ce qui conduit à l'existence possible de deux formes tautomères M et Z :

B—T—AH	et	$H\overset{+}{B}—T—A^-$
molécule		zwittérion
M		Z (1,2,48,49)

Cette étude ne s'est attachée qu'à un seul problème de structure: celui de l'équilibre entre la molécule M et le zwittérion Z .

Les produits que nous étudions peuvent se trouver , dans les conditions ordinaires , sous deux états :

- état solide (produit pur)
- solution (produit solvaté)

Les propriétés physiques , chimiques ou biologiques sont , le plus souvent,déterminées et utilisées en solution . La basicité de B et l'acidité de AH dépendent du milieu où se trouve placé le produit . C'est pourquoi la détermination de la structure des amino acides , liée aux acidités de $-BH^+$ ou -AH , dans ces conditions ; représente le problème le plus important .

La nécessité d'une telle étude s'est fait sentir, puisque plusieurs auteurs signalent l'importance de cet équilibre de tautomérie

a) dans la détermination de constantes d'acidité (1 à 6- -10-40 à 43-35)

b) dans l'interprétation des résultats expérimentaux à l'aide des relations linéaires d'enthalpie libre ("L.F.E.R") (12 à 15-35)

D'autres travaux admettent implicitement que la structure est parfaitement déterminée dans les conditions expérimentales choisies (16 et 17),
ou même ne tiennent pas compte de cette éventualité dans l'interprétation des résultats (18).
Cette omission peut alors amener à formuler des conclusions hâtives.

Plusieurs approches sont possibles et l'équilibre entre M et Z a été estimé pour des produits variés

- à partir de déterminations expérimentales :

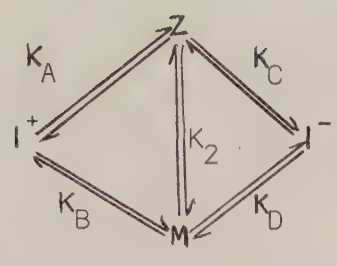
  . constante diélectrique (19-20-52-53-54)
  . conductivité (21)
  . solubilité (23-24)
  . volume molaire apparent (25 à 28)
  . grandeurs thermodynamiques (22-29)
  . analyse de spectres U.V. (30-36-42-44-45)
  . analyse des spectres de fluorescence (36)
  . analyse de spectres I.R. (31 à 34)
  . constantes d'ionisation (1-2-6-10-23-29-40 à 44-46-50-95)

- par le calcul sur la base des L.F.E.R.(11-15-35)

Quelle que soit la méthode employée, l'équilibre entre M et Z est toujours étudié par référence aux formes ionisées I^+ et I^-.

H^+B — T — AH	et	B — T — A^-
ion aminium		ion carboxylate
I^+		I^-

Ces quatre corps sont en équilibre suivant le schéma II



en faisant abstraction des ions H^+ échangés

(11)

Les équilibres acide-base dépendent :

. du système transmetteur T entre AH et B
. du solvant
. de la température
. de la force ionique

Nous avons limité notre étude :

1°) à deux systèmes aromatiques T :

. le benzène, en raison du nombre considérable de travaux théoriques qui concernent les effets de transmission électronique dans ce noyau ;

. le naphtalène, afin d'apporter des mesures nouvelles, et d'étudier plus complètement le comportement de ce système.

Les corps étudiés —dont les préparations sont données en Annexe III— sont les acides :

amino -2,-3,-4 benzoïques
amino -3,-4,-5,-6,-8 naphtoïques -1
amino -1,-3,-4 naphtoïques -2

2°) à l'étude des pKa dans l'eau et les mélanges eau-méthanol.

Les déterminations effectuées dans l'eau sont nombreuses pour les acides amino-benzoïques (annexe V), mais il n'en existe qu'une seule (6) pour deux acides amino-naphtoïques.

En raison de la faible solubilité de ces acides en milieu aqueux, les quelques travaux partiels qui les concernent ont été effectués dans des mélanges eau-alcool. Le plus souvent les auteurs se sont placés dans un seul milieu (12 et 16) : eau-éthanol à 50% en volume.
Les travaux décrivant l'utilisation de plusieurs mélanges, pour ces déterminations, sont rares, et ne concernent que des acides amino-benzoïques (41)
Le méthanol, utilisé par Bright et Briscoe (41) pour cette étude, présente l'avantage, par rapport aux autres alcools, d'avoir une masse moléculaire, et une structure moins éloignées de celles

de l'eau. Son pouvoir solvant est suffisant pour permettre l'étude de ces dérivés, en solutions assez concentrées. D'autre part, des expériences préliminaires ont montré que dans tous les cas étudiés l'emploi de méthanol en proportions croissantes, allant éventuellement jusqu'à l'alcool pur, est suffisant pour faire régresser complètement l'équilibre de tautomérie entre M et Z.
Enfin, les caractéristiques principales de ces mélanges ont été largement étudiées (75-76-78)

3°) à des milieux de force ionique faible ($\mu = 10^{-2}$M)

Dans ces conditions, les lois relatives aux solutions diluées sont applicables, et nous en avons déduit les pKa thermodynamiques à $\mu = 0$, en utilisant les résultats déjà obtenus par de LIGNY (75-76) ;

4°) à une température de mesure égale à 20°C.

Pour des raisons de commodité expérimentale, propres au laboratoire, les constantes d'ionisation ont été déterminées à $\theta = +20$°C.
Toutefois, une étude de plusieurs produits en milieux mixtes variés, a été faite sur une large gamme de température — que permettent les mélanges d'eau et de méthanol — de + 55° à - 110°C.

Les mesures effectuées nous ont permis de connaître les valeurs de K_Z et des quatre constantes K_A à K_D.
Ces déterminations de K_Z conduisent à préciser la structure des différents produits dans les mélanges eau-méthanol à différentes températures, et à étudier l'équilibre de tautomérie, pour un certain nombre d'isomères dans des conditions variées.

Nous avons, d'autre part, examiné les résultats, en fonction des diverses tentatives de traitement quantitatif entreprises pour le benzène et le naphtalène, dans le cadre des relations linéaires d'enthalpie libre (L.E.F.R.)

C H A P I T R E A

page

ETUDE INFRA-ROUGE 5

I- ATTRIBUTION DES FREQUENCES PROPRES A CHAQUE VIBRATEUR 9

1°) Vibrations propres au squelette 9
2°) Vibrations propres au groupe COOH 11
3°) Absorptions propres au groupe COO^- 12
4°) Absorptions propres au groupe NH_3^+ 12
5°) Absorptions propres au groupe NH_2 13
6°) Etude de la substitution 14

II- DISTINCTION ENTRE FORMES TAUTOMERES 16

CHAPITRE A : INFRA-ROUGE

L'étude infra-rouge des molécules, soit en solution, soit à l'état solide, présente l'avantage de fournir des renseignements directs sur la structure des différents groupes, sur leur environnement, et la nature des liaisons qu'ils établissent avec le reste de la molécule.

Les études d'acides aminés en I.R. sont extrêmement nombreuses ; La deutération de la fonction carboxylate ou du groupement $-NH_3^+$ permet, le plus souvent, d'attribuer les fréquences de résonnance propres aux différents vibrateurs.

Cette méthode a permis de montrer que les acides amino-benzène et naphtalène sulfoniques existent à l'état essentiellement zwitterionique à l'état solide (501 à 504)

Une technique analogue a déjà été utilisée pour déterminer la structure d'acides amino-benzoïques, (505 à 511), soit à l'état solide, soit en solution.

Dans cette étude, un examen préalable des spectres I.R. des acides amino-benzoïques et naphtoïques, a montré qu'il existe deux types de composés, dont la figure 1 donne un exemple.

- type I | Les vibrations N-H attribuables au groupe $-NH_2$ apparaissent entre 3 000 et 4 000 cm^{-1}

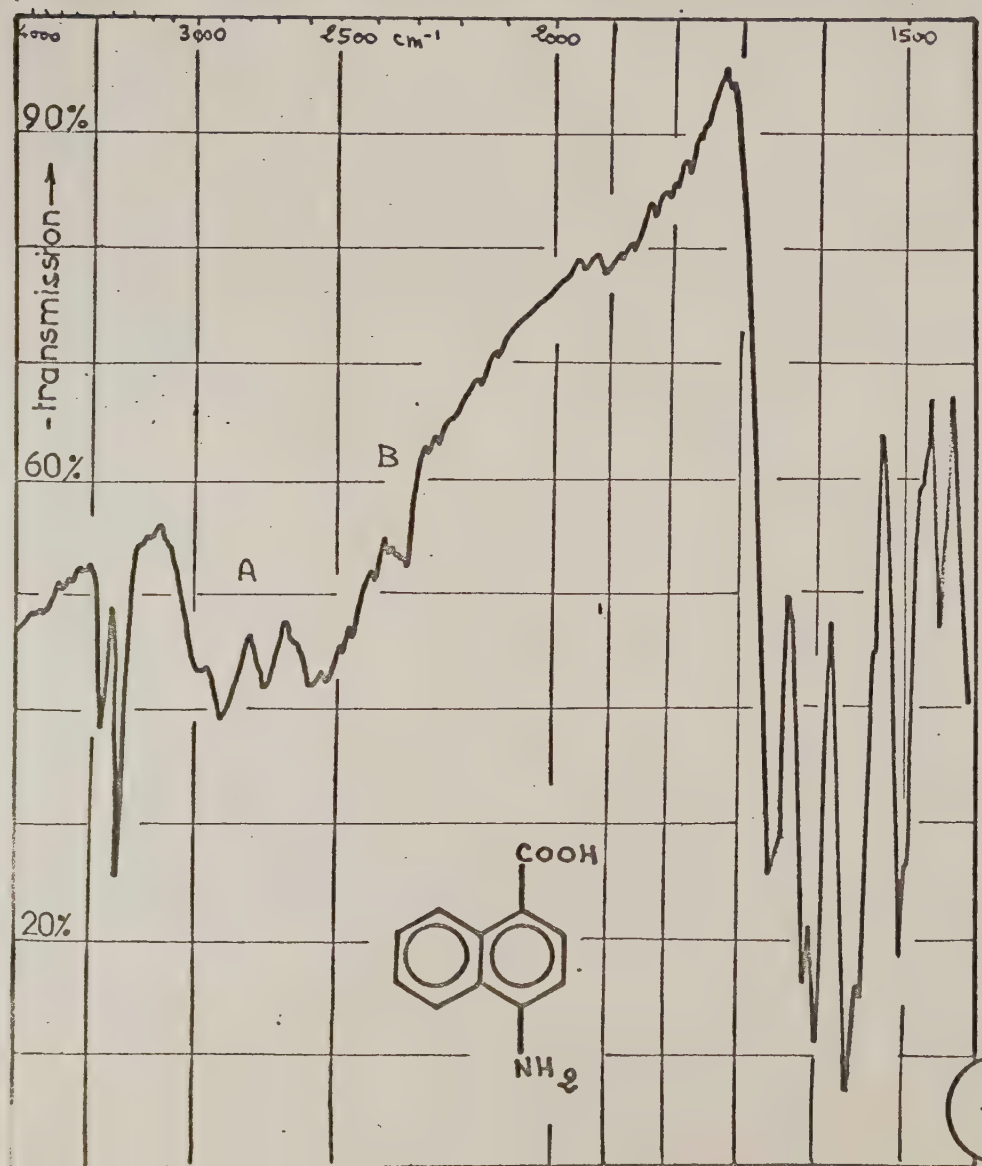
- type II | Les bandes d'absorption de $-NH_2$ n'apparaissent pas dans cette région

Pourtant, dans chacun de ces deux types, les mêmes bandes existent dans le spectre de l'ion carboxylate, et ont disparu dans celui de l'ion amonium correspondant à l'amino-acide (Figure 2).

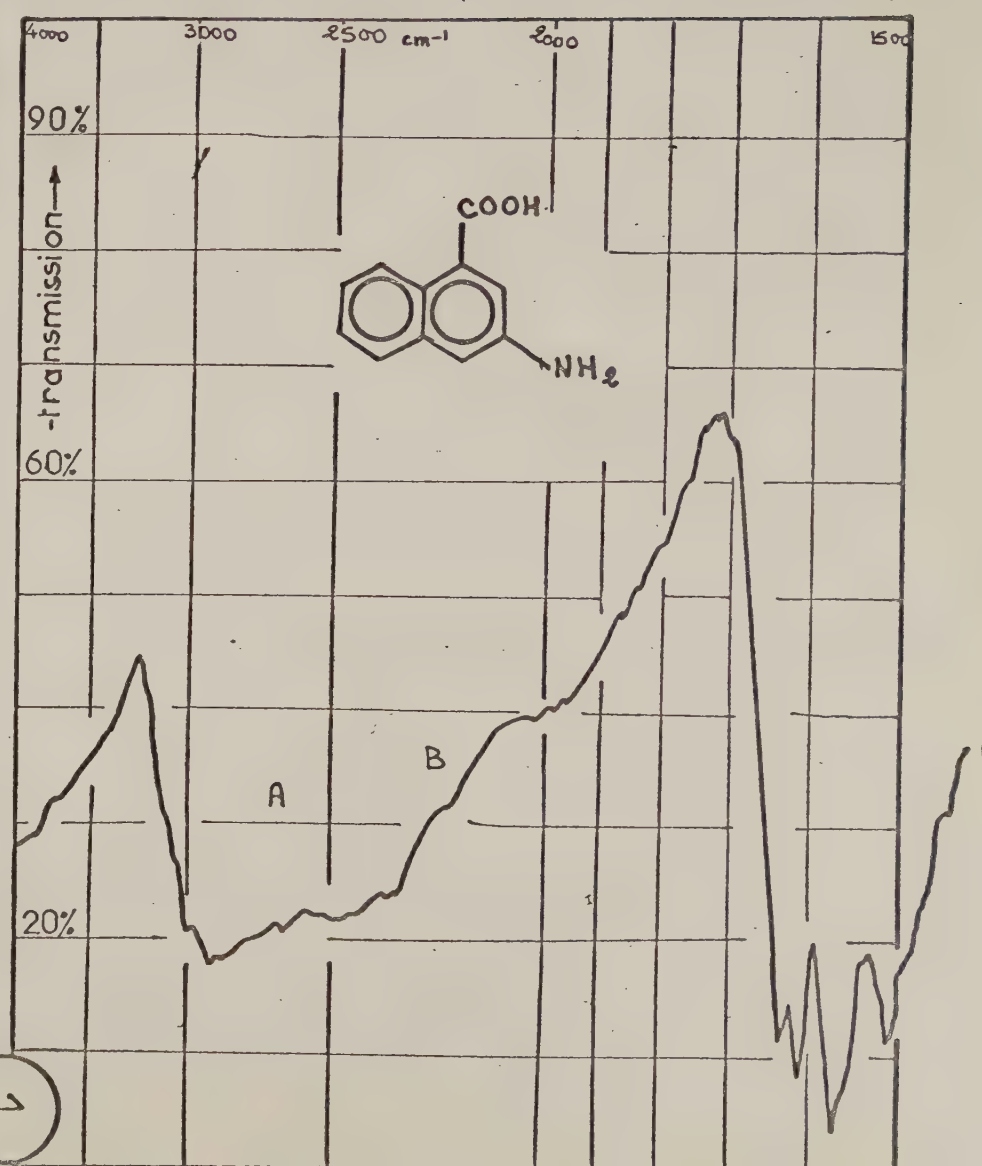
Il est logique de penser séparer ainsi, qualitativement, les composés pour lesquels la forme zwitterionique est prépondérante à l'état solide, de ceux pour lesquels la forme moléculaire l'emporte.

Comparaison des deux types de spectres

TYPE I

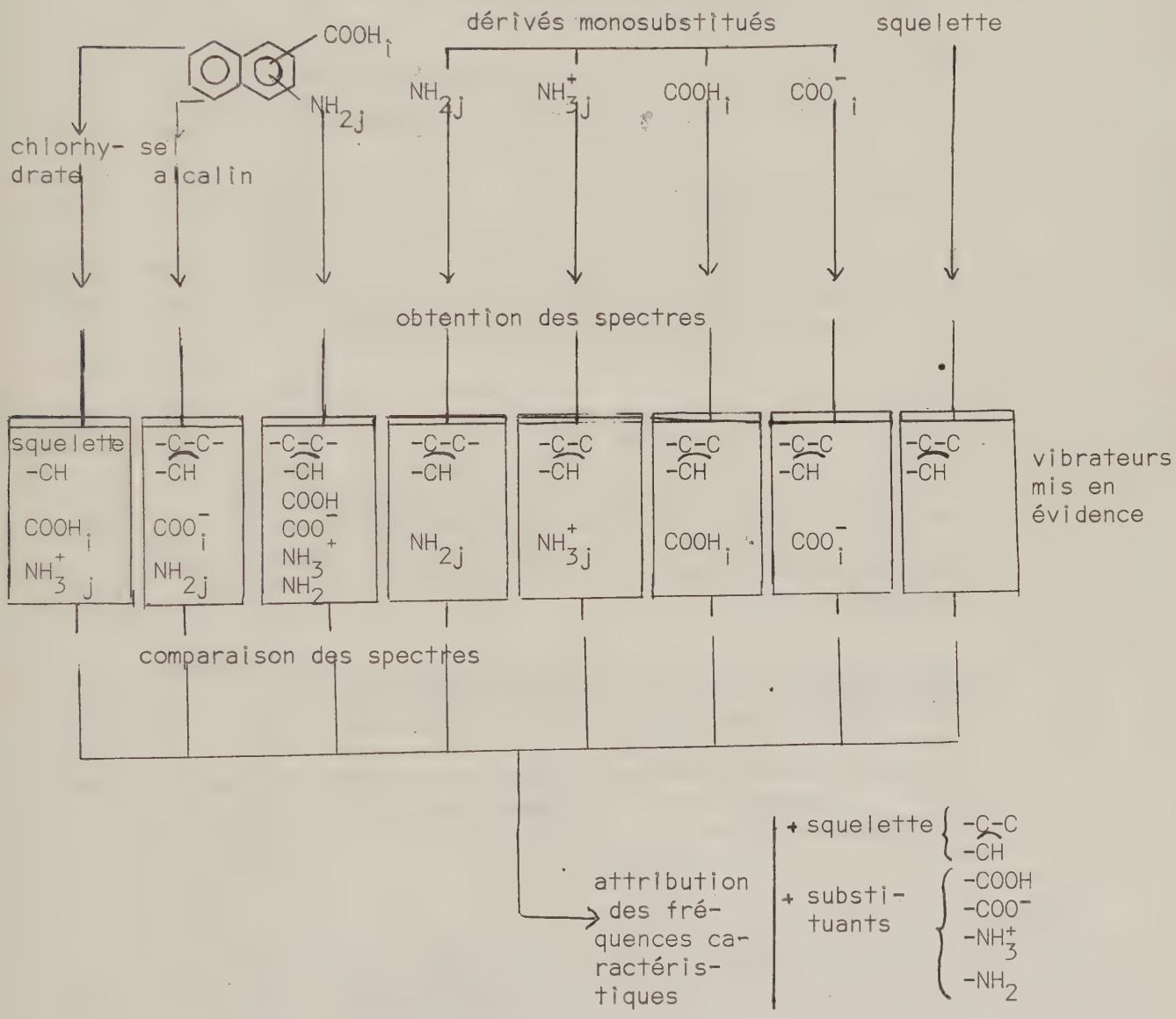


TYPE II



Afin de présenter une étude aussi complète que possible de cette question, nous avons réalisé les spectres des acides amino-benzoïques et naphtoïques disponibles (voir annexe II : préparations), de leurs sels alcalins (K^+ ou Na^+), de leur chlorhydrate, ou de leur sulfate. Certains amino-acides se sont trouvés être instables en milieu acide, et leurs chlorhydrates n'ont pu être préparés à un degré de pureté suffisant pour l'analyse I.R.

Nous avons adopté le processus suivant pour dépouiller systématiquement les spectres :



Les spectres I.R. des acides benzoïques et naphtoïques, figurant dans cette étude, ont été réalisés pour des échantillons à l'état solide, en dispersion dans le bromure de potassium (voir conditions opératoires annexe I).

I - ATTRIBUTION DES FREQUENCES PROPRES A CHAQUE VIBRATEUR :

Le dépouillement complet des spectres et les attributions ont déjà été discutés par ailleurs (512) et (513), et nous ne donnerons ici que les résultats susceptibles d'éclairer l'étude de la tautomérie entre M et Z.

Nous avons distingué six types fondamentaux de vibrateurs

- le squelette benzénique ou naphtalénique
- les groupes
  - $-COOH$
  - COO^-
  - $-NH_2$
  - $-NH_3^+$
- les systèmes -C-H dont les vibrations sont liées au mode de substitution du squelette.

1 - Vibrations propres au squelette

Les vibrations propres aux structures benzéniques et naphtaléniques ont fait l'objet de nombreux travaux (502-51 à 529-512-513) dont les principaux nous ont permis de suivre les variations des absorptions relatives aux produits étudiés.

Les types de vibration, les fréquences, et les attributions pour le naphtalène sont tirés de Luther et Drewitz (530), Claverie-Garrigou-Lagrange (531) et Claverie (532).

En accord avec ces travaux, nous avons identifié un certain nombre de suites dont la fréquence varie peu, les fréquences correspondantes ont été attribuées aux vibrations de squelette. Tableaux A-I et II.

Tableau A-I (Benzène)

déformation	groupe C-H					groupe C-C	$\nu_{cm^{-1}}$
dans le plan	2900-3200 un, deux ou trois pics					1450-1525 1525-1625	
hors du plan	750	750	675	800	800 875	650-700	
substitution	mono	1,2	1,3	1,4	1,2,4		

(Naphtalène)

Tableau A-II

suite	domaine de variations PRESENT TRAVAIL cm^{-1}	ref. (530) cm^{-1}	ref. (539) cm^{-1}	mode (530-531)	attributions
1	2910 - 3080	3050	3030		VALENCE V C-H
2	1925 1995	1950	1950		combinaison
3	1620 1695	1622	1672	ω 6 B 1g	↑
4	1590 1610	1596	1592	ω 10 B 2u	
5	1565 1575	1580	1566	ω 1 A g	déformation
6	1495 1510	1509	1506	ω 15 B 3u	C-C
7	1450 1485	1460		ω 2 A g	dans le plan
8	1425 1450	1432		ω 7 B 1g	
9	1370 1410	1389	1389	ω 11 B 2u	↓
10	1355 1360	1360	1366	ω 14 B 3u	
11	1250 1310	1266	1271	δ_6 B 2u	↑
12	1200 1220	1239	1211	δ_4 B 1g	
13	1160 1175	1169		δ_3 B 1g	déformation δ C-H
14	1135 1155	1145	1142	δ_1 A g	
15	1080 1110	1126	1122	incertain	↓
16	1005 1040	1025		δ_2 A g	
17	1000 1015	1008	1008	δ_8 B 3u	
18	975 990	980		incertain	↑
19	945 965	9944	959	incertain	déformation γ C-H
20	880 915	944		γ_8 B 3g	↓
21	610 670	618	616	ω 12 B 2u	déformation C-H
22	580 615	591		ω B 1g	dans le plan

Les suites variables en position, observées par (531) et (532) n'ont pas été suivies ici, car elles ont été attribuées par ces auteurs à des couplages dont la nature n'est pas certaine, et leur étude n'entrait pas dans le cadre du problème que nous voulions essayer de résoudre.

Les substituants fixés sur la molécule perturbent peu les vibrations propres au squelette. Ils peuvent être identifiés grâce aux fréquences caractéristiques de chaque groupe, après élimination des absorptions dues à la structure, dont les domaines de variation viennent d'être précisés.

2°- Absorptions propres au groupe-COOH (502-533-534)

Le massif caractérisant les liaisons complexes des acides carboxyliques apparaît nettement entre 2 000 et 3 000 cm^{-1}. On peut le diviser en deux bandes (notées A et B sur la figure 1). Cette absorption est due à la vibration de valence ν - OH (535 à 537). La bande B est décrite par Bratoz (537) comme un satellite de la bande A, et serait due au couplage de deux vibrations -COOH de plus basses fréquences (1420 et 1300 cm^{-1}) .

Les absorptions caractéristiques du groupe -COOH ont été localisées et comparées à quelques résultats publiés par divers auteurs.

Tableau A-III

suite	domaine de variation cm^{-1}	ref. (538) cm^{-1}	ref. (505) cm^{-1}	ref. (508) cm^{-1}	ref. (539) cm^{-1}	attributions
C 1	3030-3110			3000	3380-3450	ν -OH monomère
C 2 (A)	2815-3030				2900	ν -OH dimère + combinaisons
C 3 (B)	2500-2665			2500	2500	
C 4	1655-1700	1665-1747	1690	1670	1650-1704	ν C=O dimère
C 5	1405-1465	1395-1435	1422			combinaison ν_{CO} et δ_{OH}
					1350	δ -OH et ν C-O
C 6	1240-1295		1290			combinaison ν_{CO} et δ_{OH}
C 7	1240-1295	1183-1297				COMBINAISON
					1150	ρ-OH
C 8	885 - 965		910	980		vibrations hors du plan (dimère)
C 9	750 - 785	765 - 935		760	770 - 820	hors du plan ω -OH

On peut remarquer sur ce tableau que C 4 est assez sensible à l'influence des substituants .

3°- Absorptions propres au groupe $-COO^-$

Ces attributions sont un peu plus délicates, car les absorptions sont très fréquemment couplées, et apparaissent souvent dans des zones où les vibrations dues au squelette sont très nombreuses.

Tableau AIV

groupe	suite	domaine cm^{-1}	attributions	littérature cm^{-1} (538)	(505)	(508)
COO^-	D_1	1530 - 1635	ν C-O asym.	1570-1630	1560	1565-1980
	D_2	1365 - 1410	ν C-O sym.	1420-1390	1380	1360-1370
	D_3	660 - 695	δ COO^-		660-670	

4°- Absorptions propres au groupe $-NH_3^+$

Là encore, les fréquences correspondant aux absorptions du groupe $-NH_3^+$ apparaissent dans les mêmes domaines que les absorptions de squelette, les attributions sont souvent assez délicates.

Tableau AV

groupe	suite	domaine cm^{-1}	attributions	littérature cm^{-1} (505)	(538)	(539)
$-NH_3^+$	E_1	2900-3000 (*)	νNH_3^+ asym.	3000-3100		
	E_2	2800-2900	νNH_3^+ sym.	2900-3000		
		2600	combinaison			2600
	E_3	1560-1640	δNH_3^+ asym.	1640-1660	1573-1660	1640
	E_4	1510-1560	δNH_3^+ sym.	1515-1511	1445-1544	1530
	E_5	1320-1390	ν C - N			1306-1358
	E_6	1100-1260	ρ r NH_3^+	1210-1220	1060-1260	1100-1150

(*) La forme de la bande d'absorption entre 2900 et 3000 cm^{-1} a été expliquée par un défaut d'équivalence des atomes d'hydrogène fixés sur l'azote (540 à 542) on a donc une absorption complexe au lieu des deux bandes distinctes, attribuables aux vibrations asymétriques et symétriques.

L'absorption centrée vers 2600 cm^{-1} peut être attribuée, comme dans le cas des groupes -COOH, à une résonnance de Fermi entre plusieurs modes de déformation (δ et ρ) et les vibrations de valence -NH-. La fréquence est alors nettement abaissée et l'intensité de l'ab orption croît.

5°- Absorptions propres au groupe $-NH_2$

Le vibrateur $-NH_2$ a fait l'objet d'un nombre de travaux considérable. Les principaux qui intéressent notre étude (502-533-534-543) ont été repris par (528-529-512

Les absorptions dues au groupe amino ont été notées A (tableau VI) A_1 et A_2 correspondent aux vibrations de valence ν N-H. A_1 est la vibration asymétrique, A_2 la vibration symétrique. Les intensités des pics A_1 et A_2 de la fonction amine primaire, qui apparaissent dans les spectres des sels d'acides amino-benzoïques et naphtoïques sont, en général, plus faibles que ceux qui apparaissent pour les acides correspondants -lorsque ceux-ci sont du type I.

Certains spectres présentent 3 pics au lieu des 2 attendus ; ce phénomène est attribué généralement à des associations détruisant la symétrie du groupe $-NH_2$ (534-533).

Ces fréquences vérifient avec une assez bonne précision la relation donnée par Bellamy (502):

$$\nu A_2 = 345,53 + 0,876\, \nu A_1$$

ou celle de Krueger et Thomson (544):

$$\nu A_2 = 1023 + 0,682\, \nu A_1$$

Tableau A·VI

suite	attribution	PRESENT TRAVAIL cm⁻¹	ref. (502) cm⁻¹	ref. (528) cm⁻¹	ref. (513 cm⁻¹
A 1	ν -NH asym.	3380-3460	3450-3500	3390-3425	3420
A 2	ν -NH sym.	3310-3360	3300	3280-3360	3310
A 3		3210-3240		3300	
A 4	δ -NH	1615-1630	1590-1650	1610-1640	1620
A 5	ν -CN	1330-1365	1250-1340	1340-1360	1290
A 6		1280-1380		1215-1250	1380
A 7	ρ $-NH_2$	intensités		1100-1150	
A 8	ω $-NH_2$	faibles		750 - 850	

6°- Etude de la substitution

Il est souvent fait mention de corrélations établies entre la fréquence de certaines bandes d'absorption et le mode de substitution du noyau naphtalénique ; comme pour les dérivés du benzène, les bandes d'absorption attribuées aux vibrations hors du plan des atomes d'hydrogène (bending γ C-H) sont reliées au nombre d'atomes pouvant vibrer. Suivant le type de substitution, on peut attribuer 4 bandes d'absorption :

- une bande correspondant à 4 atomes d'hydrogène adjacents couplés que nous noterons P4
- une bande correspondant à 3 atomes d'hydrogène adjacents couplés notée P3
- une bande correspondant à 2 atomes d'hydrogène adjacents couplés notée P2
- une bande correspondant à l'atome d'hydrogène isolé vibrant seul que nous noterons P1.

Ces bandes sont attribuées dans la zone 700-900 cm^{-1} et des domaines caractéristiques plus restreints ont été proposés par de nombreux auteurs.

Tableau A- VII

REF.	Année	Auteurs	P1 cm^{-1}	P2 cm^{-1}	P3 cm^{-1}	P4
502		BELLAMY	860-900	800-860	750-810	735-770
(546)	1957	HAWKINS-WARD	843-896	799-847	776-820	726-774
(547)	1963	CLAVERIE etc...	841-852	807-837	788-802	737-776
(528)	1966	Rapport INSCIR 1966	845-906	800-850	750-816	720-770
(512)	1967	J. MENTRE	870-890	810-835	770-810	735-775
(529)	1967	J.C. PAYAN	875-910	820-845	800	710-755

Une autre approche tente de définir des suites d'absorption caractéristiques, en se référant aux diverses poistions de substitution possible.

Cette présentation permet, pour chaque type de substitution, de définir les bandes d'absorption avec plus de précision.

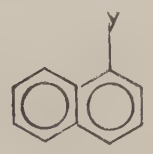
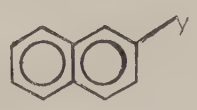
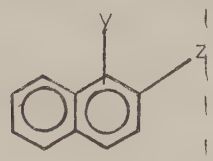
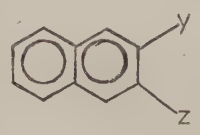
	Ref.	P4 cm^{-1}	P3 cm^{-1}	P2 cm^{-1}	P1 cm^{-1}
	(532)	-	-	(1)	(1)
	(531)	764-787	788-814		
	(547)	764-776	788-802		
	(548)	762-778	788-807		
	(546)	730-774	776-820		
	(531)	-	- (1)	-	-
	(547)	738-744		807-837	841-852
	(532)	731-757		793-837	836-908
	(548)	735-759		812-833	-
	(546)	-		805-847	846-894
	(531)	-	- (1)	-	(1)
	(547)	737-746		807-813	
	(532)	737-783		793-830	
	(548)	743-770		802-839	
	(546)	722-753		799-835	
	Présent travail	730-780		799-830	
	(531)	-	(1)	(1)	-
	(547)	-			-
	(532)	-			-
	(548)	743-766			850-874
	(546)	-			812-834
	Présent travail	735-770			855-905

Tableau VIII (1) cette absorption n'existe pas

Les spectres disponibles de dérivés mono et disubstitués ont été examinés dans le but de mettre en évidence la loi commandant les déplacements des fréquences, en fonction de la nature des substituants.

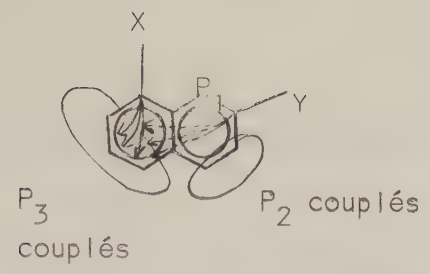
Nous avons déjà obtenu un premier résultat, concernant les fréquences $\nu P1$ des dérivés monosubstitués du naphtalène (549-550). Nous avons montré que $\nu P1$ peut être reliée à l'influence électronique du substituant, par une relation de type Hammett :

$$\nu_{P1} = 855,5+24\sigma_p \pm 3 \text{ cm}^{-1}$$

ou encore :

$$\nu_{P1} = 850,3 + 3,39\,(\sigma_X^H - 1,55\Delta\sigma_{1X} - 0,24\Delta\sigma_{2X})$$ voir partie III Chp. H L.F.E.R.

Contrairement à ce qu'annonçait BELLAMY (502-551), une relation semblable ne peut être obtenue facilement, dans le cas des absorptions complexes P_2, P_3, P_4, car il faut tenir compte des phénomènes de couplage. Le fait que plusieurs atomes d'hydrogène vibrent ensemble, et non pas chacun à une fréquence propre, nous amène à penser que, si la corrélation existe, elle est de nature complexe, et résulte de la superposition de plusieurs transmissions des effets électroniques.



Les termes de cette combinaison ne sont pas, pour l'instant, connus, et leur appréciation semble extrêmement délicate.

Une étude visant à préciser ce point, dans le but d'établir une nouvelle relation entre structure et caractéristique physique de ce type, permettrait d'élucider des problèmes de structure semblables à celui qui se pose ici pour la tautomérie entre M et Z.

En possession des caractéristiques de chaque vibrateur, nous avons pu faire une étude complète des spectres IR entre 550 et 4000 cm^{-1} des acides amino-benzoïques et naphtoïques. Les résultats des tableaux A-I à VIII ont été regroupés en Annexe III

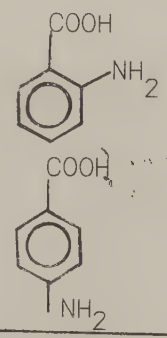
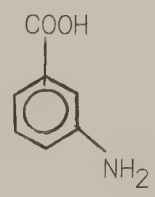
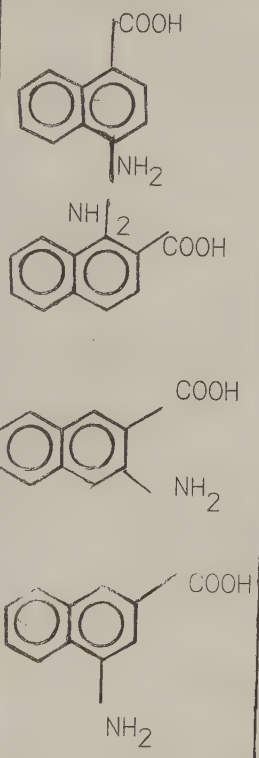
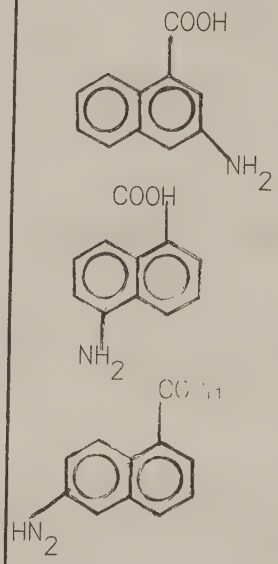
II - DISTINCTION ENTRE FORMES TAUTOMERES

Il est apparu (501-539) que les acides amino naphtalène monosulfoniques sont tous -à l'état solide- sous forme zwitterionique.

La grande différence d'acidité entre les groupes $-SO_3H$ et $-NH_3^+$ explique facilement la formation d'ions internes, dans ces conditions(1). Dans le cas des acides amino carboxyliques, la situation est plus complexe, car les niveaux d'acidités des divers groupes sont très voisins, en solution aqueuse.

L'analyse précédente nous a permis de classer les divers amino acides étudiés.

(1) et on peut supposer que lors du passage de l'état dissous à l'état solide, la structure ionique est conservée.

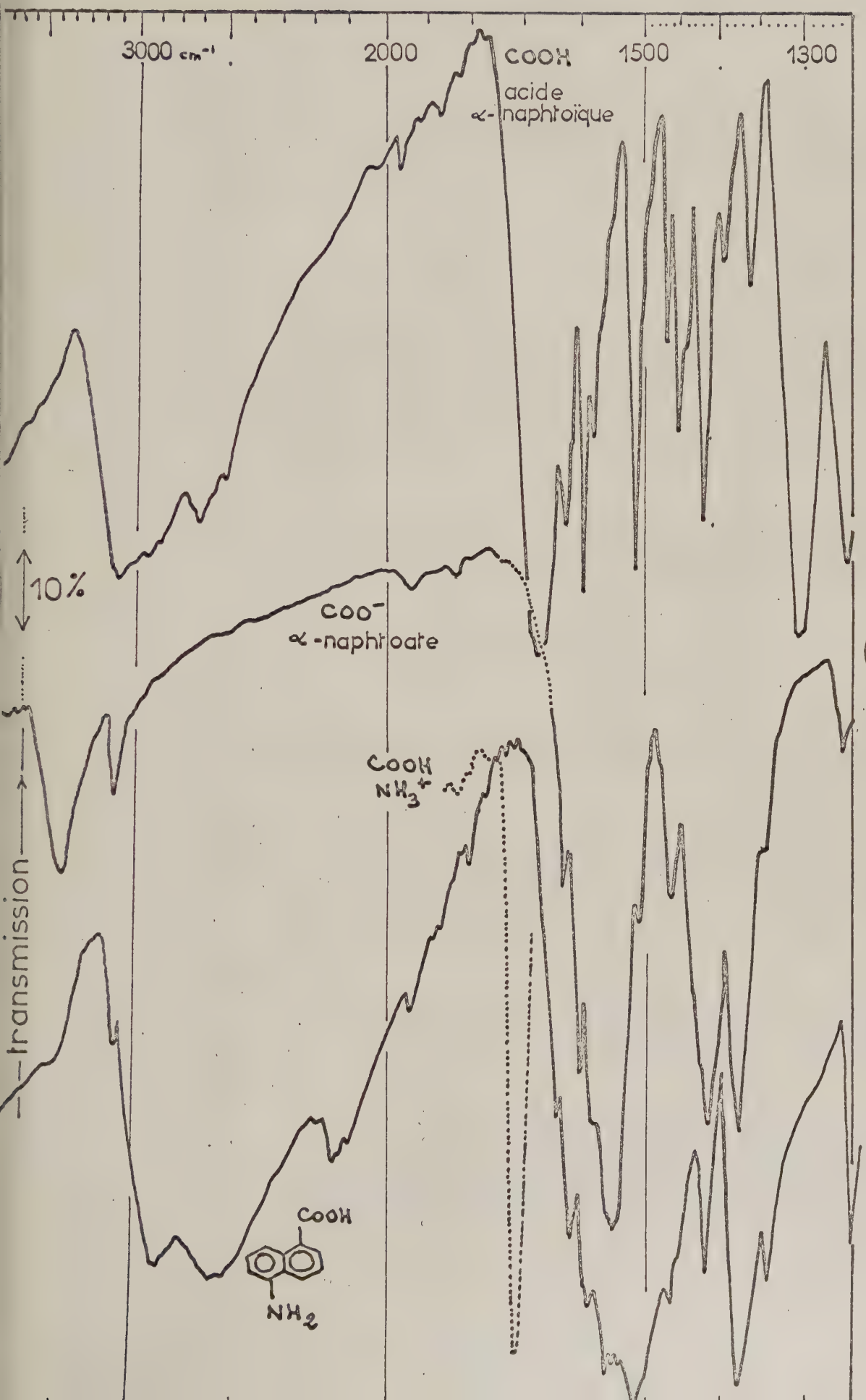
Type I		Type II	
	On observe les absorptions A_1 A_4 A_2 A_5 A_6		On observe les absorptions D_1 D_2 D_3
	C_2 C_3 C_4 C_5 C_6 C_7 C_8 C_9		E_1 E_2 E_3 E_4 E_5 E_6 les absorptions A_1 A_2 C_4 C_5... ont disparu

Un exemple de la méthode qui conduit à ce classement est illustré dans le cas de l'acide amino-5 naphtoïque -1, par la figure (3) où sont comparés successivement les spectres de :

figure (3)

chlorhydrate de l'acide amino -5 naphtoïque -1
acide naphtoïque -1
ion naphtoate -1
acide amino -5 naphtoïque -1

On observe très nettement le remplacement de $\nu_{C=O}$ à (1659-1678 cm^{-1}) par une bande attribuable à $\nu_{C=O}$ asym D_1



Etude de l'acide amino -5 naphtoïque -1

3

La considération de tous les spectres permet de confirmer les attributions et amène à conclure que l'acide amino -5 naphtoïque -1 est essentiellement sous forme zwitterionique, à l'état solide (1)

(1) Nous avons pu isoler deux formes solides de cet acide, de points de fusion différents (552) dont les spectres dans KBr semblent indiquer l'existence de deux formes : l'une essentiellement zwitterionique (c'est celle que nous avons étudiée ici), l'autre essentiellement moléculaire.

Il en est de même pour tous les composés du type II.

Une conclusion contraire ne peut pas être proposée pour les composés du type I. L'existence des absorptions caractérisant les groupes $-NH_2$ et -COOH, ne permet pas d'affirmer que les vibrateurs $-NH_3^+$ et COO^- (sont absents) car ces derniers absorbent dans des zones de fréquences très encombrées, et s'ils existent en faible proportion (sans doute même jusqu'à 30 ou 40%) il est pratiquement impossible de les caractériser avec certitude.

L'analyse infra-rouge permet donc seulement de faire une étude qualitative de la tautomérie MZ, elle ne permet pas de conclure à l'absence de zwitterions dans les acides

ortho amino benzoïque
para amino benzoïque
amino-4 naphtoïque -1
amino -1, -3, -4 naphtoïque -2

Au contraire, à l'état solide dans les mêmes conditions, les acides méta amino benzoïques et amino -3, -5, -6 naphtoïques -1 existent à l'état essentiellement dipolaires.

Il était intéressant de comparer ce résultat avec l'analyse de la structure des mêmes produits dans divers solvants. La plupart des solvants ne permettent pas d'obtenir des solutions assez concentrées en amino acide, pour obtenir des spectres suffisamment nets, et, de plus, ces milieux présentent des absorptions gênantes dans les zones d'études.

Nous avons donc préféré poursuivre l'étude de la tautomérie MZ, en solution aqueuse (où l'on peut espérer retrouver des zwitterions, comme à l'état solide) et en solution dans un alcool (moins favorable que l'eau à l'existence de tels composés).

Plutôt que de déterminer les structures dans l'un et l'autre solvant pur, nous avons préféré utiliser une suite de mélanges eau-méthanol, ce qui nous a permis de suivre les modifications de l'équilibre de tautomérie M⇌Z "en continu".

C H A P I T R E B

page

DEFINITIONS 20

I- DEFINITIONS 20

1°) Constantes vraies 20
2°) Constantes apparentes 21
3°) Relations fondamentales 22

II- MODIFICATION DES EQUILIBRES 22

1°) Coefficients d'activité 23
2°) Corrections de température 25
3°) Effet des ions H^+ 25
4°) Effets des substituants 26
5°) Rôle du solvant 27
a) déplacement des constantes d'équilibre 27
b) évolution du taux de zwittérions 28

III- SOLVANTS MIXTES 31

1°) Comparaison des états de référence 31
2°) Conditions d'utilisation des mélanges eau-méthanol 32

I° PARTIE

CHAPITRE B : DEFINITIONS

En solution, la connaissance du pH, de la concentration globale en amino acide , et des diverses constantes d'équilibre acide-base , permet de calculer la concentration réelle de chacune des différentes espèces dans le mélange .

Après avoir défini les réactions et les constantes d'équilibre , nous examinerons les relations nécessaires au développement de cette étude .

Les solvants employés comportent des proportions variables d'eau et d'alcool , il faut donc , avant de les utiliser , préciser théoriquement les conditions dans lesquelles on peut effectuer la comparaison des résultats obtenus dans des milieux différents.

Ce chapitre , qui traite des aspects théoriques des mesures envisagées , est divisé en trois parties principales :

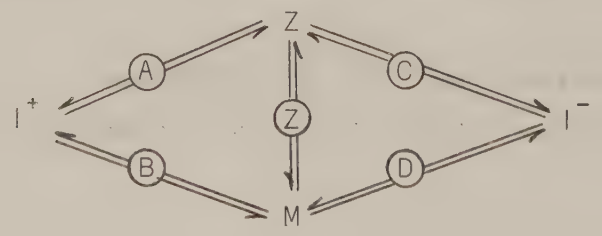
- définition des constantes
- modification des équilibres
- théorie des solvants mixtes

ce qui permettra de disposer de toutes les définitions et relations théoriques nécessaires au calcul des constantes d'équilibre acide-base .

I - DEFINITIONS

1° Constantes vraies :

Les équilibres du schéma IV donnés en introduction donnent des relations entre les différentes espèces en solution .



avec :

a)..... $NH_3^+-T-COOH \rightleftharpoons NH_3^+-T-COO^- + H^+$

I+ Z

$$K_A = \frac{(Z)\ (H^+)}{(I^+)}$$

où (i) représente l'activité de la particule i dans la solution .

b)..... $\underset{I^+}{NH_3^+\text{-T-COOH}} \rightleftharpoons \underset{M}{NH_2\text{-T-COOH}} + H^+$

$$K_B = \frac{(M)\ (H^+)}{(I^+)}$$

c)..... $\underset{Z}{NH_3^+\text{-T-COO}^-} \rightleftharpoons \underset{I^-}{NH_2\text{-T-COO}^-} + H^+$

$$K_C = \frac{(I^-)\ (H^+)}{(Z)}$$

d)..... $\underset{M}{NH_2\text{-T-COOH}} \rightleftharpoons \underset{I^-}{NH_2\text{-T-COO}^-} + H^+$

$$K_D = \frac{(I^-)\ (H^+)}{(M)}$$

e)..... La connaissance des équations A , B , C , D , permet aussi de définir une constante d'équilibre entre les deux formes tautomères M et Z .

$$NH_2\text{-T-COOH} \rightleftharpoons NH_3^+\text{-T-COO}^-$$

$$K_Z = \frac{(Z)}{(M)} \qquad K_Z = \frac{K_A}{K_B} = \frac{K_D}{K_C}$$

Ces cinq constantes correspondent chacune à un équilibre effectif . <u>Elles seront appelées CONTANTES VRAIES</u>.

2° Constantes apparentes :

Du point de vue expérimental , on n'observe que deux ionisations successives de l'ion aminium I+ ,suivant les deux réactions (I) et (II) .

$$I^+ \overset{(I)}{\rightleftharpoons} X \overset{(II)}{\rightleftharpoons} I^-$$

où X représente le mélange M+Z présent dans la solution . Dans un milieu de composition déterminée , X peut être assimilé à un corps pur ; l'équilibre Z étant insensible aux variations de pH.

$$K_I = \frac{(X)\ (H^+)}{(I^+)}$$

$$K_{II} = \frac{(I^-)\ (H^+)}{(X)}$$

Cette écriture suppose la définition , arbitraire , de l'activité de X . Par définition , l'activité du mélange X sera considérée comme égale à la somme des activités des particules qui le composent . Soit :

$$(X) = (Z) + (M)$$

Cette activité n'est reliée simplement à la concentration globale que si :

$$\gamma_M \neq \gamma_Z$$

3° Relations fondamentales :

Il existe , en fait , plusieurs relations entre constantes vraies et constantes apparentes . L'examen des équations de définition conduit , après transformation , au système fondamental S :

$$S \quad \boxed{\begin{array}{l} K_I = K_A + K_B \\ \dfrac{1}{K_{II}} = \dfrac{1}{K_C} + \dfrac{1}{K_D} \\ \dfrac{K_A}{K_B} = \dfrac{K_D}{K_C} \end{array}}$$

Pour pouvoir examiner les méthodes d'utilisation de S , il faut d'abord connaître les variations de milieu et de structure qui affectent les constantes d'équilibre , vraies ou apparentes , ainsi définies . Mais , de toute façon , les determinations expérimentales ne peuvent fournir que les deux constantes apparentes. Comme on ne dispose que de trois relations pour déterminer quatre inconnues , il faudra utiliser une relation supplémentaire.

II - MODIFICATIONS DES EQUILIBRES :

Les constantes d'équilibre acide-base traduisent la loi d'action de masse appliquée à des corps en solution . Les grandeurs qui interviennent dans cette relation sont les activités des espèces qui participent à l'équilibre , abstraction faite des molécules de solvant.

Le solvant , en stabilisant plus ou moins les différentes entités qui réagissent , modifie les conditions d'équilibre.

D'autre part , les substituants , par leurs effets électroniques ou stériques , ou par leur affinité pour le solvant , perturbent la distribution des charges , donc le niveau énergétique des espèces concernées .

Enfin , de par leur définition même , les constantes d'équilibre sont sensibles aux variations de température .

Comme il n'est pas possible de comparer des mesures entre elles si elles n'ont pas été faites dans les mêmes conditions , il faut le plus souvent , corriger les déterminations expérimentales , pour les ramener à une force ionique nulle à 25°c.

On examinera donc :

- l'influence des coefficients d'activité
- l'effet de température
- l'effet de substituant
- le rôle du solvant .

1° Coefficients d'activité :

Les constantes d'équilibre font apparaître les coefficients d'activité des particules . Pour les ions monochargés , on pose traditionnellement :

$$\gamma_{i^-} = \gamma_{j^+} = \gamma_{\pm}$$

quels que soient i et j .

Si , abstraction faite de la participation du solvant , l'ionisation d'un acide peut s'écrire :

$$\text{ACIDE} \rightleftharpoons \text{BASE} + H^+$$

on définit une constante d'équilibre acide-base :

$$K = \frac{(H^+)\ (\text{BASE})}{(\text{ACIDE})}$$

En remplaçant le rapport (BASE)/(ACIDE) par r , on obtient :

$$pK = pH - \log r + \log \gamma_{acide} - \log \gamma_{base}$$

$$= -\log[H^+] - \log r + \log \gamma_{acide} - \log \gamma_{base} - \log \gamma_{H^+}$$

Dans la suite , nous prendrons , pour simplifier les écritures :

$$pH - \log r = pK^*$$

$$-\log [H^+] - \log r = pK'$$

Il a été montré que les corrections de type Debye-Hückel s'appliquent en milieu assez dilué ($\mu \leq 10^{-2}$ M), même dans le cas de solvants mixtes , aux valeurs de pK' calculées à partir des concentrations :

- soit en extrapolant à force ionique nulle les valeurs de pK' mesurées pour diverses forces ioniques .
- soit en calculant les coefficients d'activité et en écrivant :

$$- \log \gamma_{\pm} = B\sqrt{\mu}$$

pour des particules monochargées .

Les termes $\gamma_{\pm}$ relatifs aux ions sont assez bien connus , dans l'eau . Ils ont fait l'objet de nombreuses déterminations expérimentales et de travaux théoriques . Les valeurs du coefficient B , correspondant à chaque milieu mixte , ont été calculées d'après les travaux de DE LIGNY (75,76) . Ils ont permis de déterminer les termes $-\log\gamma_{\pm}$ pour diverses forces ioniques , dans tous les mélanges eau - méthanol utilisés .

B-I	$- \log \gamma_{\pm}$ à 20°c.	
Solvant (1)	$\mu = 10^{-2}$M	$\mu = 2.10^{-3}$M
eau	0,04	0,02
S1	0,05	0,02
S2	0,05	0,02
S3	0,05	0,02
S4	0,06	0,03
S5	0,06	0,03
S6	0,07	0,03
S7	0,08	0,04
S8	0,09	0,04
S9	0,11	0,05
S9,5	0,13	0,06

(1) La signification des symboles utilisés pour différencier ces différents milieux mixtes est précisée en Annexe I .

Les termes γ_M et γ_Z , relatifs à la molécule et au zwittérion , doivent être estimés . Il est d'usage de considérer que le coefficient d'activité d'une molécule neutre est égal à 1 dans la plupart des cas . Par contre , le terme γ_Z n'a pas fait l'objet d'estimations antérieures , sauf pour certains acides aminés (3, 55 à 59) .
Dans le cas des amino acides étudiés ici , l'étude qualitative de l'un d'eux nous a permis de montrer que le coefficient d'activité du zwittérion est très voisin de celui de la molécule , pour des solutions peu concentrées .(Chapitre G-1) .

Dans la suite des calculs , nous utiliserons donc l'approximation suivante :

$$\gamma_M \cong \gamma_Z \cong 1$$

Les équations de définition deviennent alors :

$$\text{acides } BH^+ \quad pK \begin{cases} = pK^* + \log \gamma_\pm \\ = pK' \end{cases}$$

$$\text{acides } AH \quad pK \begin{cases} = pK^* - \log \gamma_\pm \\ = pK' - 2.\log \gamma_\pm \end{cases}$$

2° Corrections de température :

Au laboratoire , toutes les mesures ont été faites à la température ambiante de +20°c. En raison de l'existence d'un minimum de la courbe pK = f(t°) , situé en général entre 20° et 30° , la correction de température est très faible pour les acides carboxyliques .
Les déterminations des valeurs de ΔH et ΔS , effectuées par ailleurs (71,74) , nous ont permis d'estimer cette correction à 0;02 unité pK pour tous les milieux . On posera donc :

$$pK_{AH}^{25°} = pK_{AH}^{20°} - 0,02 \qquad (AH = R\text{-}COOH)$$

Dans le cas des acides de type BH^+ , la température a une influence plus importante , dans cette zone , sur les variations de pK . On obtiendra des constantes à 25°c. en utilisant la relation suivante :

$$pK_{BH+}^{25°} = pK_{BH+}^{20°} - 5 \times \frac{pK - 0,9}{298}$$

obtenue à partir des mêmes travaux (71,74,106,13) .

3° Effet des ions H^+ :

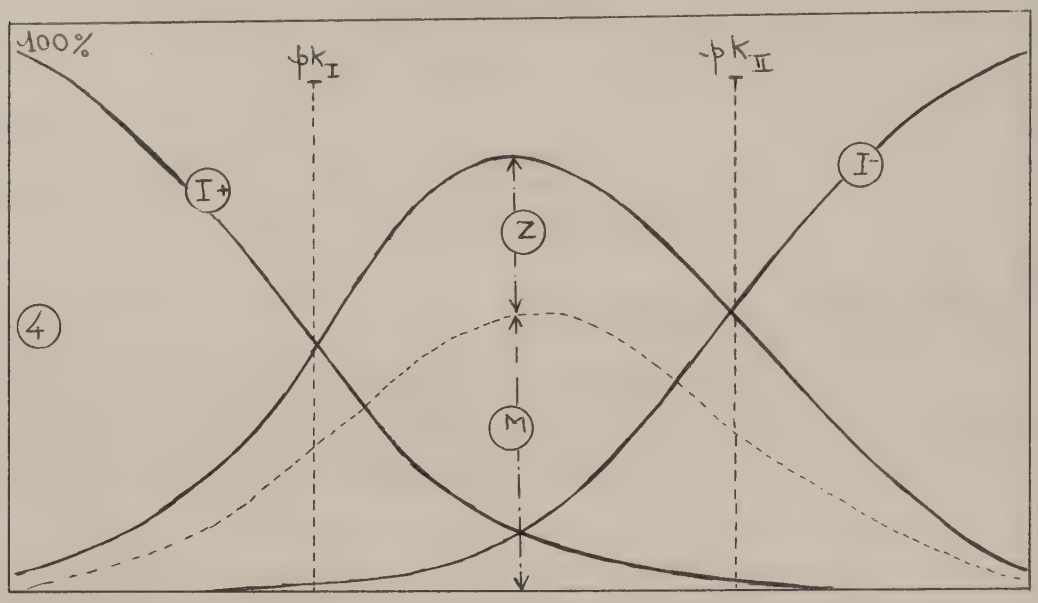
L'équilibre entre M et Z , caractérisé par la constante de tautomérie K_Z est indépendant de la concentration en protons . Par conséquent , dans un milieu déterminé (solvants , sels , température) le rapport Z/M ne dépend que de la nature de l'amino acide étudié .
Le pourcentage de chacune des espèces dans le mélange , de concentration globale C_o en amino acide , est donné par :

$$\% I^+ = \frac{[I^+]}{C_o} = \left[1 + \frac{K_I}{[H^+]} + \frac{K_I K_{II}}{[H^+]^2}\right]^{-1}$$

$$\% X = \frac{[X]}{C_o} = \left[1 + \frac{[H^+]}{K_I} + \frac{K_{II}}{[H^+]}\right]^{-1}$$

$$\% I^- = \frac{[I^-]}{C_o} = \left[1 + \frac{[H^+]}{K_{II}} + \frac{[H^+]^2}{K_I K_{II}}\right]^{-1}$$

La connaissance de pK_I et de pK_{II} permet de calculer la répartition des différentes espèces dans la solution , en fonction de la concentration en ions $[H^+]$. Les résultats sont présentés sur la figure n° 4 , en exemple :



4° Effets des substituants :

a).....

Si les effets de substituants étaient nuls , les constantes d'ionisation seraient reliées simplement à celles des corps non substitués . On aurait par exemple à 25° :

$$\text{acides aminobenzoïques} \begin{cases} \left.\begin{matrix} pK_C \\ pK_B \end{matrix}\right\} = pK_{\text{ion anilinium}} = 4{,}60 & (60) \\ \left.\begin{matrix} pK_A \\ pK_D \end{matrix}\right\} = pK_{\text{acide benzoïque}} = 4{,}20 & (61) \end{cases}$$

On mesurarait donc deux constantes K_I et K_{II} données par le système S ,

$$pK_I = 4{,}05 \quad \text{et} \quad pK_{II} = 4{,}75$$

ce qui correspondrait à un taux de 71,5 % de zwittérions .

b).....

En fait , l'introduction d'un groupement sur une molécule modifie ses propriétés , et les pK vrais sont déplacés . L'effet d'un substituant x - pris au sens large - sur l'ionisation considérée , peut être représenté par l'équation :

$$_o\Delta_i\, pK_x = pK_o - pK_x$$

avec pK_x représentant la constante d'ionisation de l'acide substitué par x , et pK_o représentant celle de l'acide non substitué .

En général les valeurs des pK vrais sont différentes de celle des pK de l'acide benzoïque ou de l'ion anilinium .

La détermination des variations du taux de zwittérions nous permettra d'aborder l'examen quantitatif de ce problème .

5° Rôle du solvant :

On peut trouver dans la littérature , les constantes d'équilibre acide-base relatives à l'acide benzoïque et à l'ion anilinium , pour différents solvants purs ou mixtes .
Dans le cas des mélanges eau - alcools , la stabilisation des molécules par le solvant organique (essentiellement par solvatation) entraine une diminution de la force de l'acide carboxylique et un renforcement de l'acidité de l'aminium - pour des teneurs peu élevées en alcool - .

a) Déplacement des constantes d'équilibre :

Dans des solvants mixtes , de teneur en méthanol variable , on peut calculer les pK apparents qui caractériseraient les systèmes amino benzoïques , si les effets de substituants pouvaient être négligés . Ces valeurs calculées à partir des pK vrais de JUILLARD (98) , de KILPATRICK et ARENBERG (99) sont rassemblées dans le tableau B-II.

B- II	mélanges eau - méthanol					
% MeOH poids	pK_A / pK_D	pK_B / pK_C	pK_I	pK_{II}	K_Z	% Z
0	4,20	4,60	4,05	4,75	2,64	72,5
10	4,38	4,52	4,14	4,76	1,44	59
20	4,60	4,43	4,21	4,83	0,63	38,5
30	4,85	4,35	4,23	4,97	0,27	21
40	5,13	4,27	4,21	5,19	0,12	10,5
50	5,42	4,19	4,17	5,45	0,03	3
60	5,70	4,11	4,10	5,71	0,01	
70	6,00	4,05	4,05	6,00		
80	6,47	4,13	4,13	6,47		
90		4,40	4,40			
100	9,38	5,80	5,80	9,38		

Comme les variations de pK sont des fonctions continues de la teneur en alcool , les résultats ci-dessus peuvent être représentés par des courbes (figure 5) .
En réalité , les courbes qui représentent pK_B et pK_C en fonction de la composition du solvant différent de celle qui représente l'ionisation de l'ion anilinium . Il en est de même pour pK_A et pK_D , qui ne sont pas confondues avec celle qui caractérise l'acide benzoïque . La figure devient alors plus complexe . A titre d'exemple , nous donnons la figure déduite des résultats obtenus dans le cas de l'acide méta aminobenzoïque .(figure 6).

b) Evolution du taux de zwittérions :

Pour comparer les valeurs de pK dans deux milieux différents , on définit l'expression :

$$^{S}\Delta^{E}\,pK = p^{S}K - p^{E}K$$

avec l'indice S caractérisant une mesure dans un solvant S déterminé , et l'indice E caractérisant une mesure faite dans l'eau .

CHARLOT et TREMILLON (77) ont montré que la quantité $^{S}\Delta^{E}\,pK$ augmente très notablement pour les acides carboxyliques , alors qu'il ne varie que très peu lors de l'ionisation des ions aminiums si le solvant S est un alcool pur .
En accord avec ces données , la figure 6 montre que , très généralement , les courbes (1) et (3) d'une part , et (2) et (4) d'autre part , n'ont respectivement qu'un point commun (ou bien ne se coupent pas) . La zone (z) située à gauche de cette intersection correspond à la prédominance de la forme zwittérionique, la zone (m) située à droite , à la prédominance de la forme moléculaire de l'amino acide.

+).....
Lorsque $K_Z = 1$, les équations de définition du système S entrainent :

$$pK_I = pK_A - \log 2 = pK_B - \log 2$$

$$pK_{II} = pK_D + \log 2 = pK_C + \log 2$$

Inversement , le système S implique que si $K_A = K_B$, on aura $K_C = K_D$. Les deux points d'intersection - s'ils existent - correspondent au même mélange S , dans lequel $K_z = 1$.

+).....
De façon générale , chacune des constantes vraies peut être définie à l'aide du système S , en fonction de K_I , K_{II} et K_z

$$K_B = \frac{K_I}{1 + K_Z} \qquad K_A = \frac{K_I \cdot K_Z}{1 + K_Z}$$

$$K_D = K_{II} \cdot (1 + K_Z) \qquad K_C = K_{II} \cdot \frac{1 + K_Z}{K_Z}$$

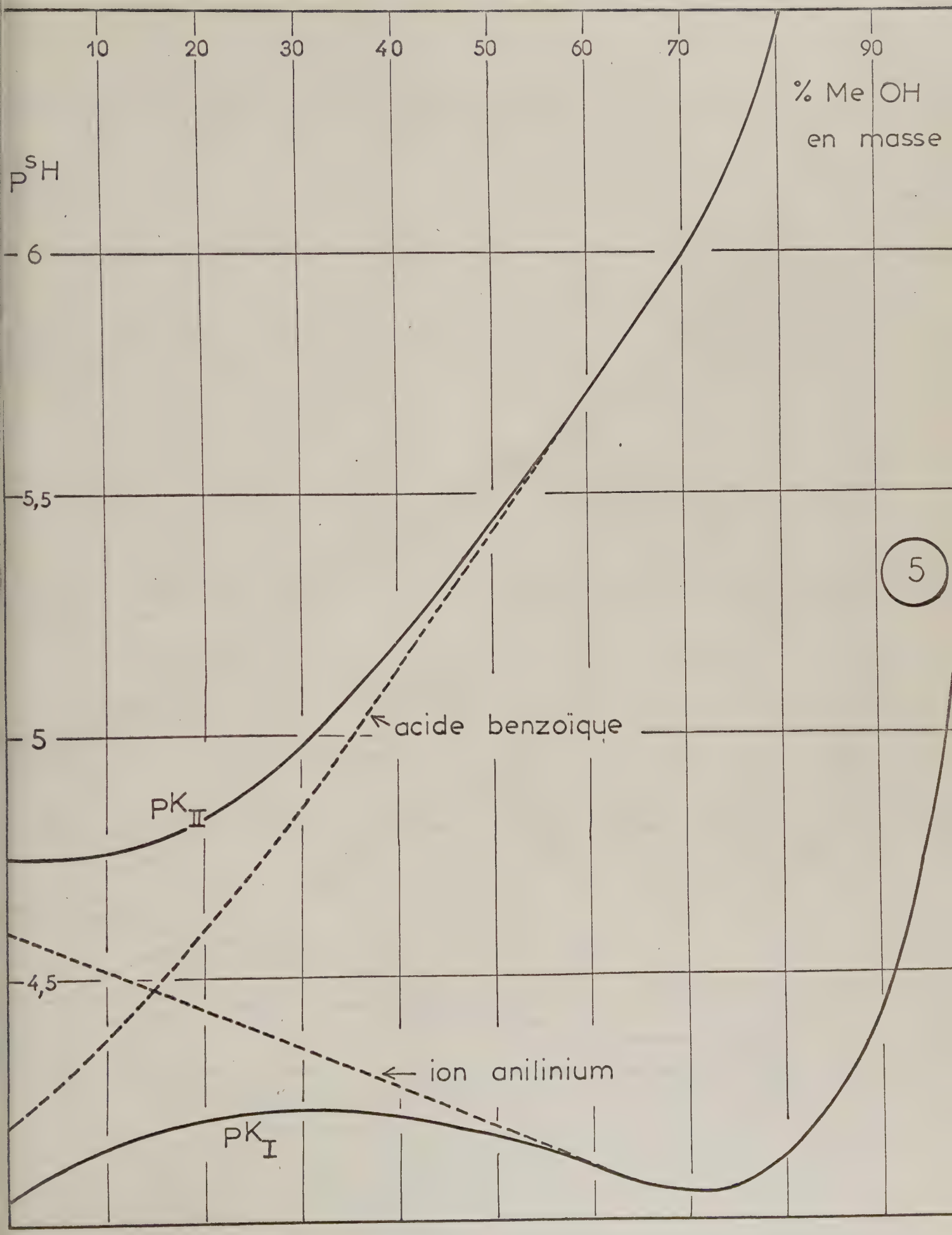
En désignant par t la teneur du mélange en zwittérions :

$$t = \frac{Z}{Z + M} \qquad K_Z = \frac{t}{1 - t}$$

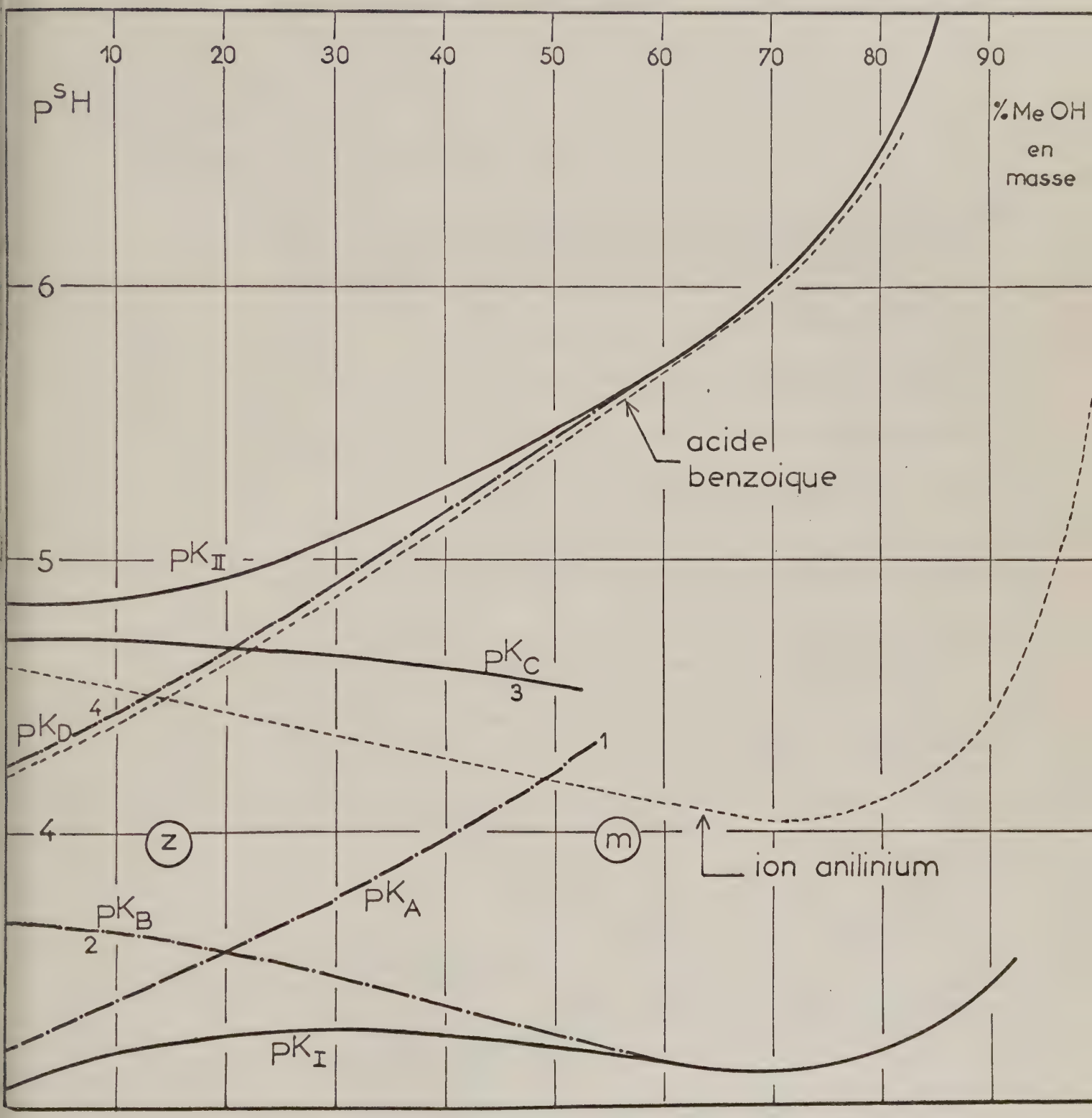
on obtient :

$$K_I = \frac{K_B}{1 - t} = \frac{K_A}{t}$$

$$K_{II} = K_D \cdot (1 - t) = K_C \cdot t$$


10
20
30
40
50
60
70
90
% Me OH
en masse
p^sH
6
5,5
5
4,5
acide benzoïque
pK_{II}
ion anilinium
pK_I

5


10
20
30
40
50
60
70
80
90
p^sH
% Me OH
en
masse
6
5
4
acide
benzoique
pK_{II}
pK_C
3
pK_D
4
1
z
m
ion anilinium
pK_A
pK_B
2
pK_I

L'utilisation de solvants mixtes permet de suivre les variations de l'équilibre Z lorsqu'on change de solvant . En outre , elle permet d'obtenir une plus grande précision dans les mesures des constantes dans un milieu déterminé , par "lissage" des courbes pK = f(S) .

III - SOLVANTS MIXTES :

1° Comparaison des états de référence :

Les études faites dans une succession de solvants mixtes permettent de mettre en évidence un certain nombre de phénomènes qui interviennent de façon continue au niveau des solutés , lors du passage d'un solvant pur à un autre .

- solvatation des diverses espèces par fixation de molécules de solvant ,
- influence de la constante diélectrique sur l'activité des diverses particules présentes .

Dans les travaux de ce type , deux problèmes fondamentaux se posent toujours :

- mesure des constantes de dissociation acide-base dans chaque milieu ,
- comparaison des variations de ces paramètres avec celle de la teneur en eau ou en alcool dans le solvant .

Il a été souvent montré (77,78) que les échelles de p^SH ont un sens dans les milieux mixtes S . Les coefficients d'activité peuvent donc y être définis , comme dans l'eau .

Les échelles p^SH peuvent être construites , comme en milieu aqueux (78) , au moyen d'indicateurs colorés , à l'aide d'une électrode indicatrice (75,76) , avec des solutions tamponnées .

On peut construire une échelle d'acidité par solvant S . Dans un tel milieu , on écrira , par exemple :

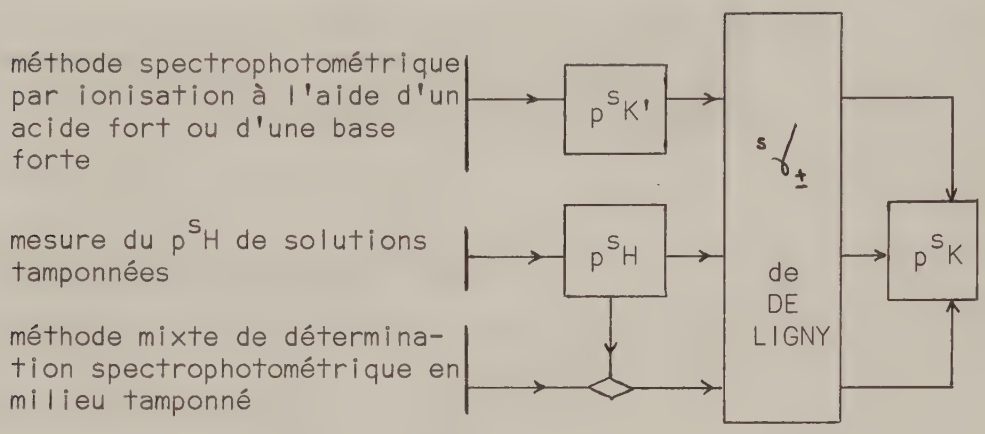
$$p^SK_{indicateur} = p^SH - \log r + \log \frac{{}^S\gamma_{BH^+}}{{}^S\gamma_B}$$

où les grandeurs indicées ${}^SG$ sont rapportées à l'état standard dans un solvant mixte pur .
Par contre , l'ajustement des états de référence , les uns par rapport aux autres ; la détermination des coefficients de transfert Γ d'un milieu à un autre , reposent , en général , sur des considérations extra-thermodynamiques (105,78,3).

Il n'entre pas dans l'objet de notre travail d'analyser ces diverses méthodes , car il est possible d'éliminer l'ajustemnt , très délicat , des états de référence , en utilisant une référence interne , la même dans chaque milieu . La comparaison des valeurs de $\Delta_o pK$,défini précédemment, a un sens quelles que soient les positions des diverses échelles les unes par rapport aux autres .

2° Conditions d'utilisation des mélanges eau-méthanol :

Bien que cela ne soit pas indispensable à la comparaison des constantes de dissociation dans un même solvant , les échelles d'acidité , dans les mélanges eau - méthanol , présentent l'avantage d'avoir été reliées à l'activité des ions H+ dans les mêmes conditions (75,76) . L'utilisation des coefficients $\gamma_{\pm}$ définis par DE LIGNY a déja conduit à des déterminations dans ces milieux (81 à 85).
La comparaison des diverses méthodes de mesure a été faite par GABORIAUD (78) qui en a montré la validité sur quelques exemples



Il ne faut pas oublier , toutefois , que les milieux mixtes eau - méthanol sont des mélanges de deux solvants amphiprotiques. Six espèces de particules peuvent exister dans le solvant S "pur"

$$H_3O^+ \ , ROH_2^+ \ , H_2O \ , ROH \ , RO^- \ , OH^-$$

en faisant abstraction des diverses solvatations possibles.

Par conséquent , les constantes d'équilibre acide-base mesurées sont , en fait , des constantes apparentes , avec :

$$K_a = \frac{(B)}{(BH+)} \times \left[(H_3O^+) + (ROH_2^+) \right] \qquad \text{pour les acides } BH^+$$

$$K_a = \frac{(A^-)}{(AH)} \times \left[(H_3O^+) + (ROH_2^+) \right] \qquad \text{pour les acides } AH$$

Mais il a été montré (78) que pour tous les milieux de 0 à 90 % de méthanol en masse :

$$(CH_3OH_2^+) \lll (H_3O^+)$$

Dans tout ce domaine , les seules réactions à prendre en considération sont :

$$BH^+ + H_2O \rightleftharpoons B + H_3O^+$$

et

$$AH + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$$

On pourra comparer les valeurs p^sK dans un même solvant - éventuellement à des températures différentes - entre elles .
On pourra également comparer des valeurs de p^sK pour divers milieux S , à condition de ne pas oublier que , dans chacun des deux équilibres précédents , interviennent deux couples acide - base :

$$\text{acide } BH^+ / B \quad \text{et} \quad AH / A^- \quad \text{et} \quad H_3O^+ / H_2O$$

C H A P I T R E C

page

DETERMINATION DES CONSTANTES 33

I- CONSTRUCTION DES ECHELLES p^SH 33

1°) Gamme de tampons 33
2°) Choix des tampons de référence 35
3°) Méthode de mesure 35
4°) Echelles p^SH 35
5°) Remarques 38

II- TITRAGES POTENTIOMETRIQUES 38

1°) Cas des monoacides 41
2°) Cas des diacides 41
a) titrage de la première acidité 42
b) titrage de la seconde acidité 42

III- TITRAGES SPECTROPHOTOMETRIQUES 44

1°) Cas des monoacides 44
2°) Cas des diacides 44
a) calcul par extrapolation 46
b) calcul par itérations 47
- calcul direct 47
- approximations successives 48

CHAPITRE C : DETERMINATION DES CONSTANTES

En précisant la validité des résultats obtenus dans les milieux mixtes utilisés , nous avons vu que plusieurs méthodes de détermination des constantes p^SK sont utilisables . Deux techniques principales peuvent être employées dans le domaine qui nous intéresse (pH dans l'eau compris entre 2 et 6) .

- mesures potentiométriques
- déterminations spectrophotométriques en milieu tamponné .

Pour pouvoir utiliser les méthodes spectrophotométriques en milieu faiblement acide , il était nécessaire de disposer d'une gamme de solutions tampons recouvrant le domaine $p^SH = f(\%\ MeOH)$ de manière satisfaisante. L'obtention de cette gamme permet de développer ces deux techniques dont nous donnerons les éléments de calcul .

I - CONSTRUCTION DES ECHELLES p^SH :

La construction des échelles p^SH dans chaque milieu nécessite :

- le choix d'une gamme de tampons
- le choix de tampons de base , de p^SH fixés
- une méthode de mesure

pour arriver à la présentation d'un tableau de valeurs $p^SH = f(S)$

1° Gamme de tampons :

Cette gamme doit être de préparation et d'emploi facile. Pour l'utilisation particulière envisagée ici (mesure de constantes d'acidité peu différentes les unes des autres) elle doit correspondre à des écarts de p^SH voisins de 0,1 unité .

Nous avons donc opéré de la manière suivante :

La préparation des solutions se fait simplement par pesée d'un acide faible (ou d'une amine) et obtention d'une solution stock 2 M dans l'eau . Cette solution mère par dilution avec la quantité suffisante de soude (ou d'acide chlorhydrique dans le cas des amines) pour assurer la demi-neutralisation , permet d'obtenir la solution de travail 0,1 M en acide et 0,1 M en base correspondante.

Les tampons chloroacétiques , lactiques , acétiques , ont été réalisés d'abord à demi-neutralisation . L'addition de quantités croissantes d'acide chlorhydrique permet de "déplacer" ces tampons en conservant une force ionique pratiquement constante .

Les mesures de p^SK , par détermination spectrophotométrique , en milieu tamponné dans ces conditions , controlées avec un tampon de type AH ou BH+ , à demi-neutralisation (de force ionique 0,01 M) , ont montré que l'écart de pK maximum observé (0,03 unité pK) est de l'ordre de grandeur des imprécisions dues

aux manipulations .

Les mélanges tampons que nous avons sélectionnés sont regroupés dans le tableau C-1 .

Tableau C-1 acide	Symbole	CONCENTRATIONS totales [AH] introduit	[B] introduit	[Na⁺]	[Cl⁻]	Origine
Oxalique	Oo	0,2		0,1		DE LIGNY
Succinique	So	0,2		0,1		(75,76)
Acétique	Ao	0,2		0,1		
Mandélique	Mo	0,2		0,1		GABORIAUD
Pyridinium	Po		0,2		0,1	(81)
Collidinium (1)	To		0,2		0,1	
Chloracétique	Co	0,2		0,1		
	C1	0,2		0,1	0,02	
	C2	0,2		0,1	0,04	
	C3	0,2		0,1	0,06	
	C4	0,2		0,1	0,08	
Lactique	Lo	0,2		0,1		présent travail
	Lo,5	0,2		0,1	0,01	
	L1	0,2		0,1	0,02	
	L1,5	0,2		0,1	0,03	
	L2	0,2		0,1	0,04	
	L2,5	0,2		0,1	0,05	
	L3	0,2		0,1	0,06	
	L3,5	0,2		0,1	0,07	
	L4	0,2		0,1	0,08	
Acétique	Ao	0,2		0,1		
	Ao,5	0,2		0,1	0,01	
	A1	0,2		0,1	0,02	
	A1,5	0,2		0,1	0,03	
	A2	0,2		0,1	0,04	
	A2,5	0,2		0,1	0,05	
	A3	0,2		0,1	0,06	
	A3,5	0,2		0,1	0,07	
	A4	0,2		0,1	0,08	

(1) solution stock 0,1 M dans un mélange eau - méthanol à 50 % en volume

Les solutions correspondantes se conservent bien (plusieurs semaines) sauf dans le cas des couples succinique/succinate et lactique/lactate . Toutefois , les solutions concentrées (2M) de ces acides dans l'eau sont plus stables , et permettent une préparation rapide des mélanges nécessaires.

2° Choix des tampons de référence :

Les références utilisées pour construire les échelles p^SH dans différents milieux sont celles définies à parti de l'activité de H^+ dans S et figurent dans les travaux de :

- DE LIGNY (75,76) : références primaires
- GABORIAUD (81) : références secondaires

3° Méthode de mesure :

Les mesures ont été faites à 20° c. en comparant les FEM : ^SE des deux piles :

R	Electrode indicatrice	Tampon de 10^{-2}M dans S	Jonction	Electrode référence
M	même electrode indicatrice	Tampon de p^SH inconnu 10^{-2}M dans S	Jonction	même electrode référence

L'électrode indicatrice est une électrode de verre Radiometer G-202-B à remplissage aqueux . L'expérience a montré qu'une telle électrode se met en équilibre rapidement avec la solution (quelques secondes) , que les mesures sont stables , et que la réponse est linéaire jusqu'en milieu alcalin (81) .
L'électrode de référence est une demi-pile à calomel saturé , et la jonction est assurée par une solution aqueuse saturée à 20°c. en KCl .

Les solutions sont obtenues par dilution au 1/10 de tampons stock 0,1 M avec un mélange eau - méthanol de titre convenable . La préparation de S et d'une solution de tampon acétique est donnée -à titre d'exemple- en annexe IV .

4° Echelles p^SH :

Pour chacun des milieux mixtes S , les valeurs de p^SH ont été déterminées par deux variantes de la même méthode :

- lecture du p^SH inconnu d'un tampon , sur le graphe $p^SH = f(^SE)$ construit à partir des tampons de référence ;
  figure n° 7
- calcul de la valeur $^SE^o$ correspondant à une valeur nulle de p^SH dans la définition de ^SE

$$^SE = {}^SE^o - 58{,}2\ p^SH$$

^SE et $^SE^o$ étant exprimés en mV .
en prenant plusieurs valeurs de p^SH (tampons de référence) .

Une illustration de chacun de ces deux calculs est donnée dans le tableau II pour un mélange S5 à μ = 0,01 M et t = 20°c.

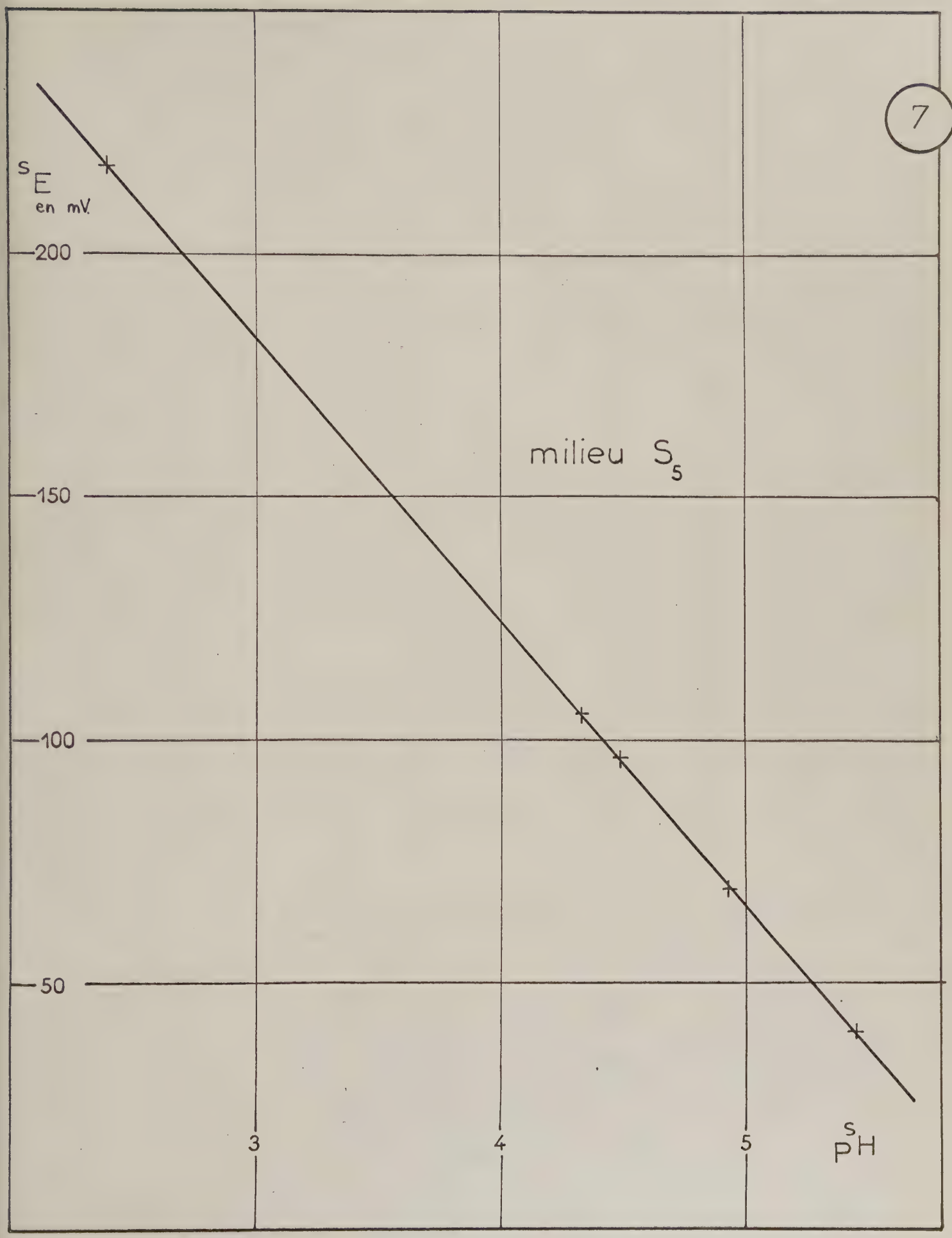

7
^{s}E
en mV.
200
150
100
50
milieu S_5
3
4
5
^{s}pH

Tableau C II

Tampon / Symbole		^sE mV	p^sH (75)	p^sH (81)	$^sE^o$	$^sE^o$ moyen
oxalique	Oo	218	2,40		358	
succinique	So	69,5	4,93		356,5	
mandélique	Mo	105,5		4,33	357,5	357,5
acétique	Ao	40		5,45	357	
collidinium	To	-20		6,50	358	
pyridinium	Po	96,5		4,49	358	

Tampon / Symbole		^sE mV	p^sH lecture	p^sH calcul	écart
	Co	148	3,60	3,63	0,03
	C1	159	3,41	3,42	0,01
chloracétique	C2	169	3,24	3,24	.
	C3	180	3,05	3,05	.
	C4	190 5	2,87	2,87	.
	Lo,	77,5	4,81	4,82	0,01
	LO,5	84	4,70	4,69	0,01
	L1	91,5	4,57	4,57	.
	L1 5	98,5	4,45	4,45	.
lactique	L2	108	4,28	4,29	0,01
	L2 5	117	4,13	4,13	.
	L3	130	3,91	3,91	.
	L3 5	138	3,77	3,77	.
	L4	149,5	3,57	3,57	.
	Ao	40	5,45	5,45	.
	Ao,5	45	5,37	5,36	0,01
	A1	50,5	5,27	5,27	.
	A1 5	55,5	5,18	5,19	0,01
acétique	A2	61	5,07	5,09	0,01
	A2 5	68,2	4,97	4,97	0.0
	A3	74	4,86	4,86	.
	A3 5	84	4,70	4,69	0,01
	A4	95	4,50	4,51	0,01

Les écarts observés donnent deux indications , permettant d'estimer la précision des mesures effectuées , et de vérifier la cohérence entre les divers étalons proposés .

Les résultats ; pour tous les milieux utilisés , sont rassemblés dans le tableau C donné en Annexe V.
Dans un but uniquement descriptif , les valeurs obtenues ont été utilisées pour construire un diagramme $p^sH = f(S)$ qui fait coïncider tous les zèros des diverses échelles , mais qui ne signifie pas que les p^sH sont comparables - dans cette représentation - pour plusieurs milieux S .

figures 8_A et 8_B

5° Remarques :

La stabilité des tampons a été contrôlée régulièrement : les variations de ^{S}E , pour un tampon déterminé , sont au maximum de mV (0,02 unité $p^{S}H$) .

Tampon / Symbole		^{S}E mV dans S5 à 20°c.			
Tableau C-III		1 jour	30 jours	60 jours	90 jours
oxalique	Oo	218	216,5	219	218
acétique	Ao	39,5	40,5	40	40
mandélique	Mo	105,5	106	104	105,5
pyridinium	Po	96,5	.	97	96,5
chloracétique	Co	147,5	147	149	148
	C2	169	169,5	169	169
lactique	L2,5	117	116,5	117	117
	L4	149,5	.	149	149,5
acétique	A3,5	84	84,5	84,5	84

Les systèmes électrode de verre / électrode de référence évoluent lentement au cours d'une utilisation intensive . Des réajustements de $^{S}E^{o}$ ont été faits périodiquement (tous les 2 mois) pour compenser cette "dérive" des électrodes .

L'effet de tampon a été vérifié pour tous les acides utilisés , dans le milieu S5 avec un soluté de concentration spectroscopique (acide amino-5 naphtoïque-1 $c = 1,5.10^{-4}M$) . Les écarts de ^{S}E mesurés sont , au maximum , de 1 mV , et correspondent à la limite de précision des techniques utilisées .

Cette étude , dans neuf milieux eau-méthanol et dans l'eau , permet de disposer d'échelles $p^{S}H$ dans chaque milieu , et d'une gamme de solutions tampons . Il sera ainsi possible :

- *de déterminer des valeurs $p^{S}K$, reliées à l'échelle $p^{S}H$, par titration potentiométrique comme en milieu aqueux .*
- *de réaliser des solutions tamponnées , de $p^{S}H$ déterminés , pour l'étude des amino acides par spectrophotométrie UV .*

II - TITRAGES POTENTIOMETRIQUES :

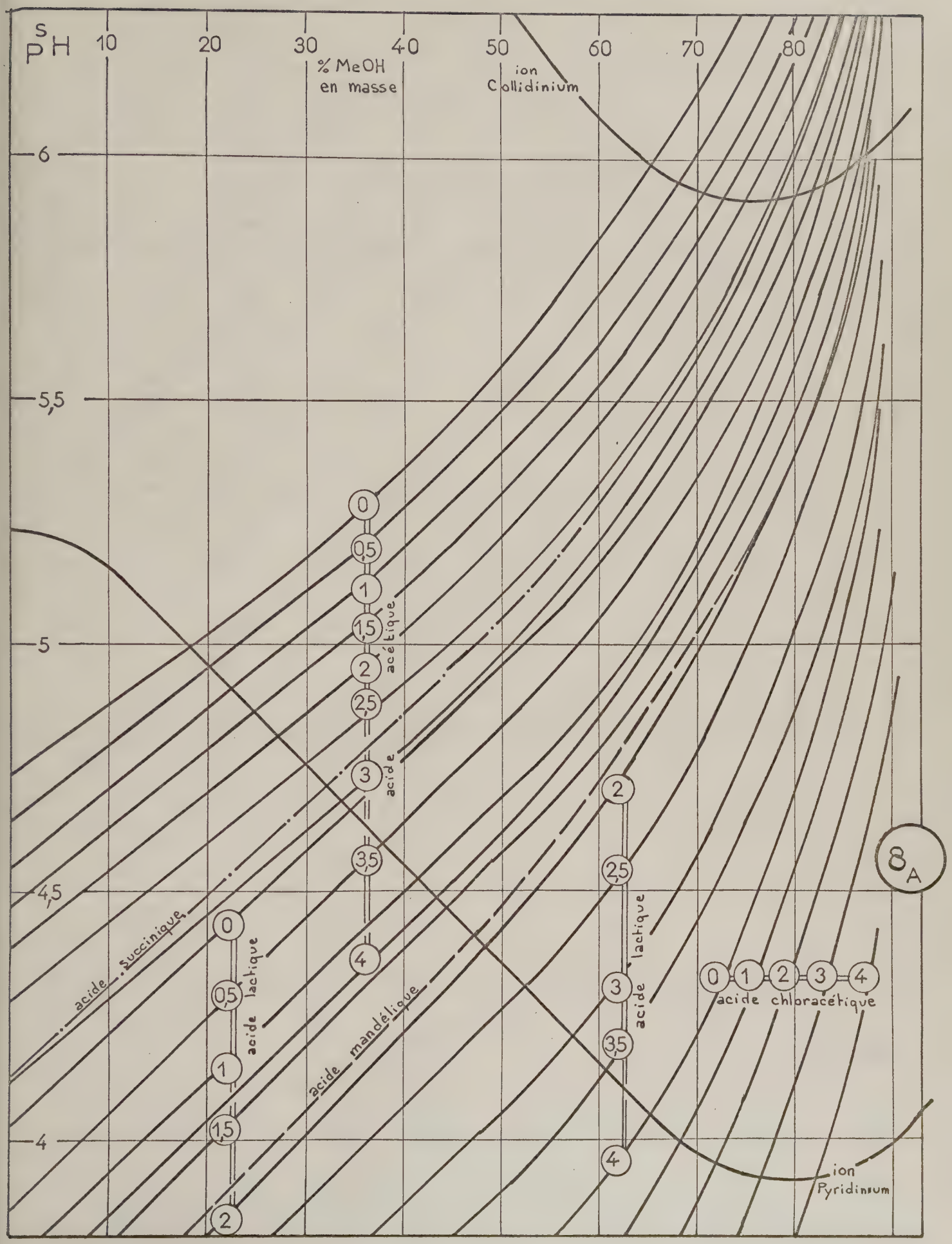
Les constantes d'équilibre acide-base s'écrivent simplement , si on néglige la solvatation des différentes espèces :

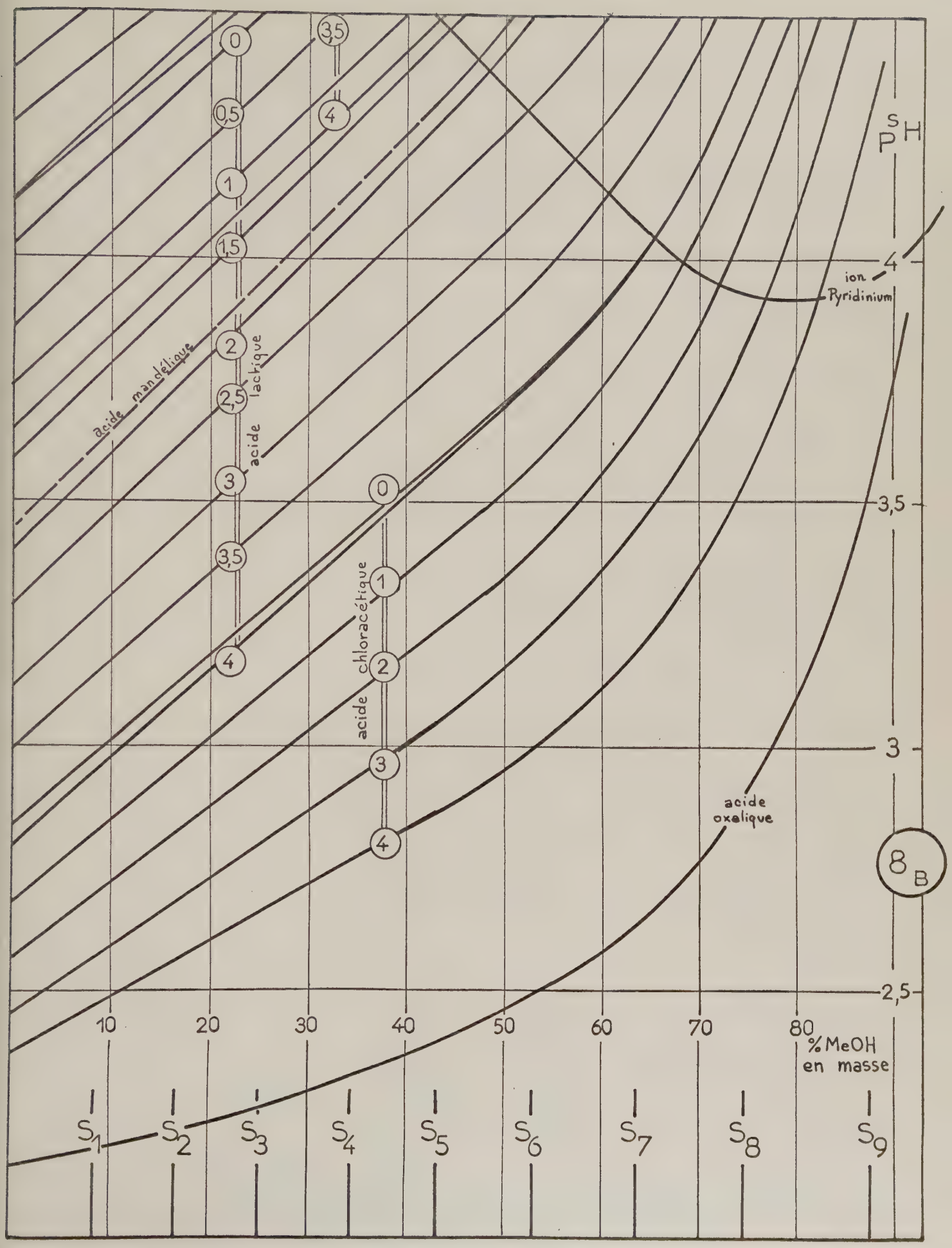
$$\text{acide} \rightleftharpoons \text{base} + H^{+}$$

Deux types de problèmes se posent alors :

- détermination de constantes " thermodynamiques"
- obtention de constantes "pures".

Les corrections de force ionique et de température permettant d'accéder aux constantes thermodynamiques (force ionique nulle température 25°) ont été exposées au chapitre B .


pHs
10
20
30
40
50
60
70
80
% MeOH
en masse
ion
Collidinium
6
5,5
5
4,5
4
0
0,5
1
1,5
2
2,5
3
3,5
4
acétique
acide
acide succinique
acide lactique
acide mandélique
acide lactique
0 1 2 3 4
acide chloracétique
ion
Pyridinium
8A


pHs
4
3,5
3
2,5
ion Pyridinium
acide mandélique
acide lactique
acide chloracétique
acide oxalique
0
0,5
1
1,5
2
2,5
3
3,5
4
10
20
30
40
50
60
70
80
% MeOH en masse
S1
S2
S3
S4
S5
S6
S7
S8
S9
8 B

Dans le cas de monoacides , la détermination de K peut être faite directement . Pour des diacides , le problème est en général plus compliqué .

1° Cas des monoacides :

Les constantes d'équilibre peuvent être déterminées par mesure de force électro-motrice pour des solutions contenant des quantités variables d'acide et de base .

$$p^sK = p^sH + \log r_B + \log \gamma_\pm \qquad \text{acides } BH^+$$

$$p^sK = p^sH + \log r_A - \log \gamma_\pm \qquad \text{acides } AH$$

Si on désigne par :

acides BH^+ $\begin{cases} c_B & \text{concentration totale en B} \\ c' & \text{concentration en } Cl^- \end{cases}$

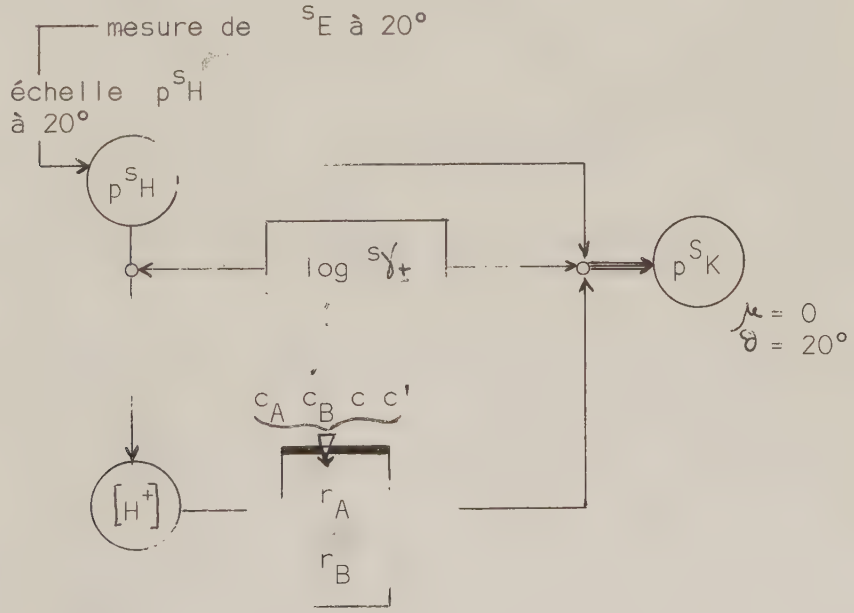
acides AH $\begin{cases} c_A & \text{concentration totale en AH} \\ c & \text{concentration en } Na^+ \end{cases}$

dans tous les milieux où S^- est négligeable devant les autres espèces , on calcule aisément r_A et r_B :

$$r_A = \frac{c_A - c - [H^+]}{[H^+] + c}$$

$$r_B = \frac{c' - [H^+]}{c_B - c' + [H^+]}$$

La détermination de p^sK se résume ainsi :



2° Cas des diacides :

Dans le cas des dia ides , la proximité , sur l'échelle , des deux constantes de dissociation acide K_I et K_{II} [illegible] ilicate

l'obtention de constantes "pures" , car les trois espèces I^+, X , et I^- peuvent exister simultanément (43,95) .

Les seules quantités commodément mesurables sont :

- le p^sH de la solution
- la concentration totale en diacide introduit c_o
- la concentration en HCl introduit c'
- la concentration en NaOH introduit c

Si on convient, comme précédemment , de se placer dans une zone où $p^sH < 1/2\ p^sK_s - 1$, on aura :

S^- négligeable devant les autres espèces et $[S^+] \equiv [H^+]$

a) titrage de la première acidité :

$$c_o = [X] + [I^-] + [I^+]$$

$$[Cl^-] - [I^-] = [S^+] + [I^+]$$

La mesure de $[S^+]$ permet de calculer la variable ${}_oE'_I$ par :

$${}_oE'_I = [S^+] \times \frac{c_o - [Cl^-] + [S^+]}{[Cl^-] - [S^+]}$$

Cette variable correspond à la quantité :

$${}_oE'_I = [S^+] \times \frac{[X] + 2[I^-]}{[I^+] - [I^-]}$$

Les constantes apparentes K'_I et K'_{II} peuvent être reliées à cette grandeur expérimentale.

$$\left| \begin{array}{l} K'_I = \dfrac{{}_oE'_I}{1 + e_I} \\ \text{avec } e_I = \dfrac{K'_{II}}{[S^+]} \left(2 + \dfrac{{}_oE'_I}{[S^+]} \right) \end{array} \right. \qquad (1)$$

b) titrage de la seconde acidité :

Comme précédemment , on définit la variable ${}_oE'_{II}$

$${}_oE'_{II} = [S^+] \times \frac{[Na^+] + [S^+]}{c_o - [Na^+] - [S^+]}$$

correspondant à :

$${}_oE'_{II} = S^+] \times \frac{[I^-] - [I^+]}{[X] + 2[I^+]}$$

qui peut être reliée à K'_I et K'_{II} :

$$\left| \begin{array}{l} K'_{II} = {}_oE'_{II} \, (1 + e_{II}) \\ \text{avec } e_{II} = \dfrac{[S^+]}{K'_I} \left(2 + \dfrac{[S^+]}{E'_{II}} \right) \end{array} \right. \qquad (2)$$

Si on pose $a = \dfrac{K'_{II}}{[S^+]}$ et $b = \dfrac{[S^+]}{K'_{I}}$

on peut écrire , lorsque a et b sont petits - c'est à dire pour des valeurs de p^sH très inférieures à pK_I ou très supérieures à pK_{II} - :

$$K'_I \cong {}_oE'_I \quad \text{et} \quad K'_{II} \cong {}_oE'_{II}$$

Il est difficile d'opérer dans ces conditions car , alors , les quantités $c_o - [Cl^-]$ ou $c_o - [Na^+]$ sont petites devant c_o.

Une méthode d'itérations s'impose lorsque l'approximation précédente n'est plus applicable .
Les expressions (1) et (2) peuvent être transformées si on pose :

$$ {}_iE'_I = \frac{{}_oE'_I}{1 + {}_ia(2 + {}_in)}$$

avec $ {}_ia = \dfrac{{}_{i-1}E'_{II}}{[S+]}$

et $ {}_in = {}_{i-1}E'_I$

$$ {}_iE'_{II} = {}_oE'_{II}\left[1 + {}_ib(2 + {}_im)\right]$$

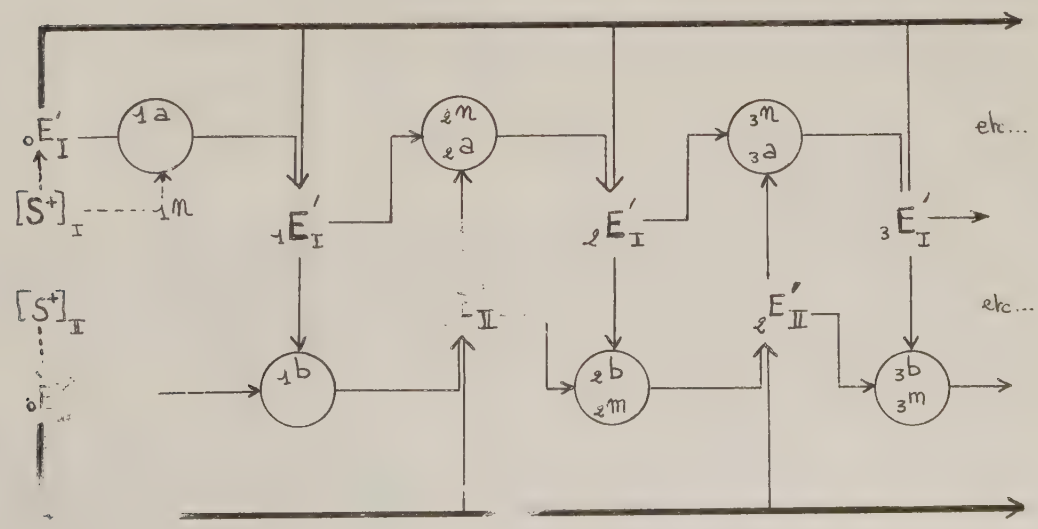
avec $ {}_ib = \dfrac{[S+]}{{}_{i-1}E'_I}$

et $ {}_im = \dfrac{[S+]}{{}_{i-1}E'_{II}}$

On utilisera l'approximation suivante :

$K'_I \cong {}_iE'_I$ lorsque $ {}_iE'_I - {}_{i-1}E'_I < 0{,}01$ unité pH

$K'_{II} \cong {}_iE'_{II}$ lorsque $ {}_iE'_{II} - {}_{i-1}E'_{II} <$ .. .. ..



III - TITRAGES SPECTROPHOTOMETRIQUES :

Les rapports [forme acide] / [forme base] peuvent être mesurés simplement par détermination spectrophotométrique pour les monoacides -ou pour les diacides dont les constantes sont séparées par plus de 3 unités pH - .

Les produits étudiés vérifiant la loi de Beer-Lambert (88) , les rapports r_A et r_B sont déterminés à une longueur d'onde choisie pour que les coefficients d'absorption des deux formes pures soient très différents l'un de l'autre . les imprécisions expérimentales seront les plus faibles lorsque :

$$\frac{d\varepsilon}{d\lambda} = 0$$

mais cette condition n'est pas toujours réalisée .

Le p^SH est fixé par l'utilisation d'un tampon de force ionique 0,01 M , environ 100 fois plus concentré que l'acide à étudier , transparent dans la zone de longueur d'onde où la mesure est faite . La limite d'utilisation d'un tampon a été fixée à une absorption propre correspondant à D = 0,010 en cuve de 1 cm d'épaisseur . Les mesures sont faites par rapport à un témoin contenant le tampon dans les mêmes conditions .

1° Cas des monoacides :

A une longueur d'onde déterminée , la variation de la densité optique , avec le p^SH , d'un indicateur , est représentée par la figure 9 .

$$K' = [S\oplus]_i \times \frac{d_1 - d_i}{d_i - d_2}$$

Si on note :

$d\oplus$: absorption de BH^+ pur

d_M : absorption de la forme moléculaire B ou AH

$d\ominus$: absorption de A^- pur ,

les rapports r_A et r_B se calculent par :

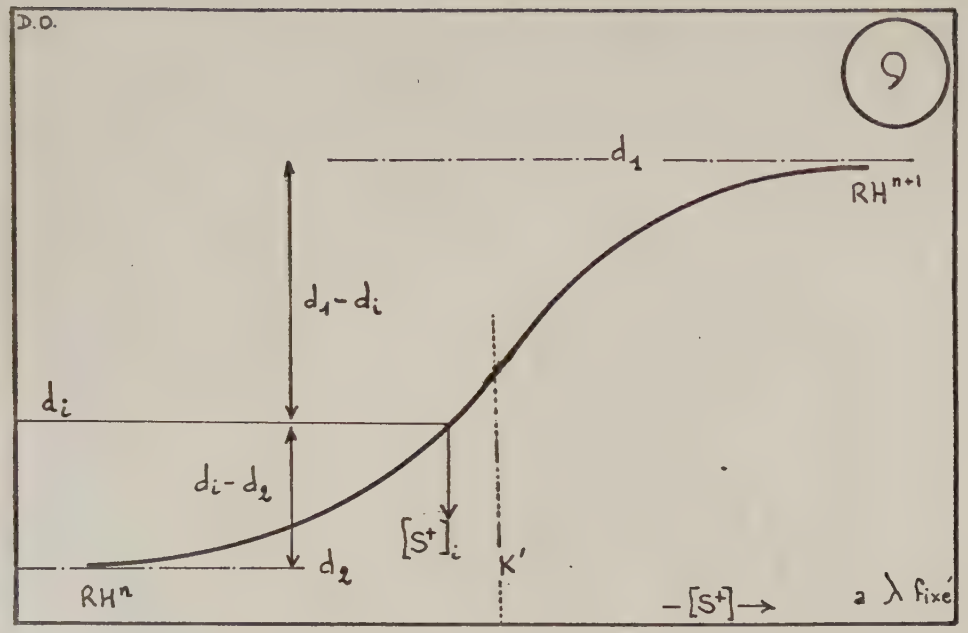
$$r_A = \frac{d_M - d_i}{d_i - d\oplus}$$

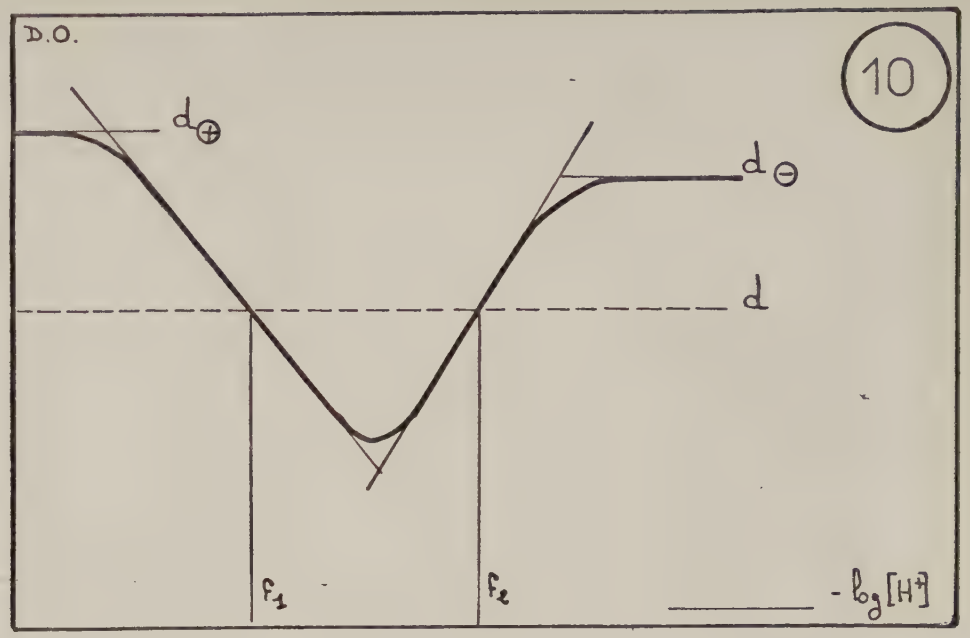
$$r_B = \frac{d\ominus - d_i}{d_i - d_M} \qquad (3)$$

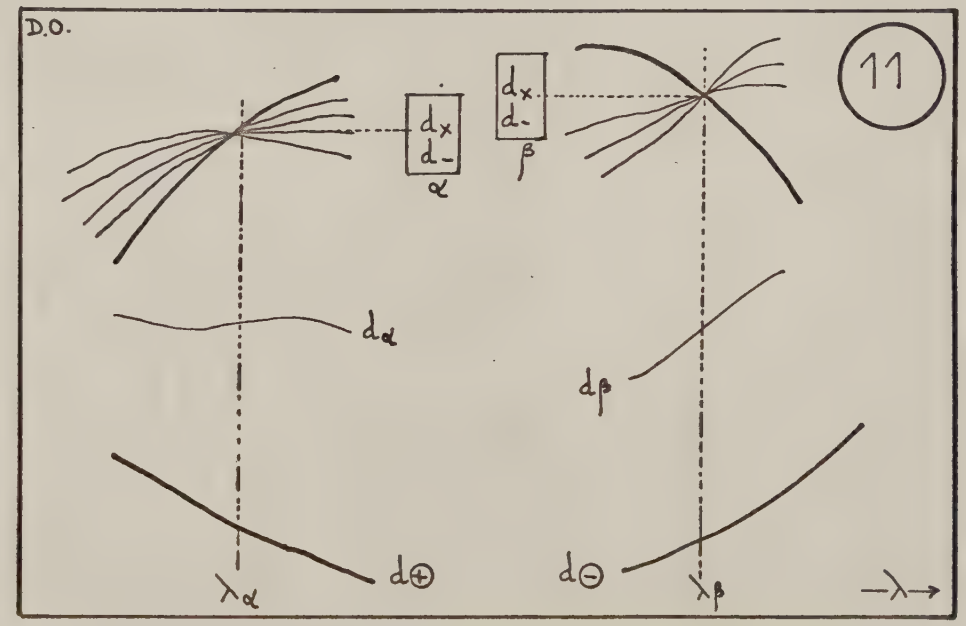
2° Cas des diacides :

Dans le cas des diacides , si le rapport K_I sur K_{II} est supérieur à 1000 , les déterminations des deux constantes peuvent être conduites successivement sans difficulté , car le coefficient d'extinction de l'espèce intermédiaire peut être mesuré avec précision .

Par contre , si pK_I et pK_{II} ne diffèrent pas de plus de 3 unités pH , il n'est pas possible de les déterminer directement à n'importe quelle longueur d'onde , car on ne peut pas considérer qu'à chaque p^SH déterminé , il n'existe que deux espèces en équilibre .


D.O.
9
d_1
RH^{n+1}
$d_1 - d_i$
d_i
$d_i - d_2$
$[S^+]_i$
K'
d_2
RH^n
$-[S^+]\rightarrow$
à λ fixé


D.O.
10
$d_\oplus$
$d_\ominus$
d
f_1
f_2
$-\log[H^+]$


D.O.
11
d_x
d_-
α
d_x
d_-
β
d_α
d_β
$d_\oplus$
$d_\ominus$
λ_α
λ_β
$-\lambda\rightarrow$

Toutefois , lorsque trois espèces existent simultanément , c'est à dire $[I^+]$; $[I^-]$, et $[X]$, il est possible d'utiliser deux extensions des méthodes classiques ; car X est un mélange (M + Z) dont la composition est indépendante du pH , et qui présente toutes les caractéristiques d'un corps pur dans les conditions d'étude choisies (température et solvant) .

- La première méthode , due à THAMER et VOIGT (86), reprise par KOK-PENG-ANG (87) et BRYSON-MATTHEWS (6) consiste à extrapoler la densité optique de l'espèce intermédiaire X à concentration en I+ et I- nulles .
- Il est possible , également , de déterminer exactement chacune des constantes , en se plaçant à une longueur d'onde telle que deux des trois formes aient des coefficients d'extinction égaux (points isobestiques) .

a) calcul par extrapolation :

A un pH compris entre pK_I et pK_{II} , il existe , pour une mole globale de diacide :

x mole I+
y mole I-
(1 - x - y) mole X

on peut calculer x et y en fonction de $[S^+]$ et de K'_I et K'_{II} . Si on désigne - à une longueur d'onde déterminée λ_o - par :

d : absorption globale observée
$d_\oplus$: absorption de l'ion I+ seul
$d_\ominus$: absorption de l'ion I- seul
dx : absorption de X seul

} pour une même concentration c_o

d peut être exprimé en fonction de $d_\oplus$, $d_\ominus$, dx (87) :

$$[S^+]^2(d - d_\oplus) + [S^+]K'_I(d - d_x) + K'_I K'_{II}(d - d_\ominus) = 0 \quad (4)$$

Dans une zone de pH assez étendue , et à une longueur d'onde convenable , la courbe d = f(pH) admet un extremum (fig. 10)

Soient f_1 et f_2 deux concentration en ions $[H^+]$, correspondant à la même densité optique , l'équation (4) donne un système où K'_I et K'_{II} et dx sont inconnus . Ce système peut être transformé , en séparant K'_I et K'_{II} . Si on exprime d en fonction de dx , on obtient :

$$d = dx + \frac{f_1 + f_2}{K'_I}(d_\oplus - d)$$

$$d = dx + K'_{II} \times \frac{f_1 + f_2}{f_1 \cdot f_2}(d_\ominus - d) \quad (5)$$

ce qui peut s'écrire :

$$d = dx + \frac{A}{K'_I}$$

$$d = dx + B.K'_{II} \quad (6)$$

$$\text{avec} \quad A = (f_1 + f_2)(d_{\oplus} - d)$$
$$\text{et} \quad B = \frac{f_1 + f_2}{f_1 \times f_2} \times (d_{\ominus} - d)$$

En traçant pour divers couples (f_1 , f_2) les droites $d = f(A)$ et $d = f(B)$, on obtient les constantes K'_{I} et K'_{II} . On dispose , en outre , de deux méthodes indépendantes permettant d'obtenir dx . La comparaison des deux valeurs obtenues pour dx permet de tester la précision de la méthode , et , par conséquent , il est possible d'apprécier les incertitudes sur K'_{I} et K'_{II} .

L'utilisation de cette méthode appelle deux remarques :

- en combinant les équations précédentes , on peut obtenir le produit des deux constantes :

$$pK'_{I} + pK'_{II} = \log\left(\frac{d_{\ominus} - d}{d_{\oplus} - d}\right) - \log f_1 - \log f_2$$

- lorsque $d_{\oplus} = d_{\ominus} = d_{\pm}$, les expressions prennent une forme simplifiée ; en écrivant $\Delta d = d_{\pm} - d$, on arrive à :

$$A = (f_1 + f_2)\,\Delta d$$
$$B = \frac{f_1 + f_2}{f_1 f_2} \times \Delta d$$
$$pK'_{I} + pK'_{II} = -\log f_1 - \log f_2$$

b) calcul par itérations :

Il est en général possible de trouver une ou plusieurs longueurs d'ondes telles que :

$$\left.\begin{array}{lllll} & \varepsilon_{\oplus} = \varepsilon_X & \neq & \varepsilon_{\ominus} & \lambda_\alpha \\ \text{ou} & \varepsilon_{\oplus} \neq \varepsilon_X & = & \varepsilon_{\ominus} & \lambda_\beta \end{array}\right\} \text{figure 11}$$

Dans ces conditions , il est possible d'introduire deux grandeurs opérationnelles J'_{I} et J'_{II} .
La première est calculée à la longueur d'onde λ_α:

$$^{\alpha}J'_{I} = {}_{\alpha}[S+] \times \frac{d_{\oplus\alpha} - d_\alpha}{d_\alpha - d_{\pm\alpha}}$$

La seconde est calculée à la longueur d'onde λ_β :

$$^{\beta}J'_{II} = {}_{\beta}[S+] \times \frac{d_\beta - d_{\pm\beta}}{d_{\ominus\beta} - d_\beta}$$

Ces grandeurs correspondent à :

$$^{\alpha}J'_{I} = {}_{\alpha}[S+] \times \frac{[X]_\alpha + [I-]_\alpha}{[I+]_\alpha} \qquad ^{\beta}J'_{II} = {}_{\beta}[S+] \times \frac{[I-]_\beta}{[X]_\beta + [I+]_\beta}$$

Deux cas peuvent alors se présenter :

..... Il existe une solution de $-\log[S+]$ compris entre K'_{I} et K'_{II} , pour laquelle on peut calculer , avec une précision convenable $^{\alpha}J'_{I}$ et $^{\beta}J'_{II}$

$$[S+]_\alpha = [S+]_\beta$$

Les constantes de dissociation K'_I et K' sont directement accessibles par :

$$K'_I = [S+] \times \frac{{}_0J'_I - {}_0J'_{II}}{J'_{II} + [S+]}$$

$$K'_{II} = {}_0J'_{II} \times \frac{{}_0J'_I + [S+]}{{}_0J'_I - {}_0J'_{II}}$$

.... Lorsqu'il est difficile d'obtenir une courbe de $d = f(\lambda)$ correspondant à une valeur de p^SH, telle que $d_i - d_\oplus$ ou $d_\ominus - d_i$ soit trop faible pour avoir une détermination suffisamment précise, il est possible d'utiliser une technique d'itérations pour obtenir K'_I et K'_{II}.

En exprimant K'_I et K'_{II} en fonction de ${}_0J'_I$ et ${}_0J'_{II}$ on obtient :

$$K'_I = \frac{{}_0J'_I}{1 + \frac{K'}{[S+]_\alpha}} \quad \text{et} \quad K'_{II} = {}_0J'_{II} \times \left(1 + \frac{[S+]_\beta}{K'}\right)$$

Si on pose :

$$q = \frac{K'_{II}}{[S+]_\alpha} \quad \text{et} \quad p = \frac{[S+]_\beta}{K'_I}$$

on arrive à :

$$K'_I = \frac{{}_0J'_I}{1 + q} \quad \text{et} \quad K'_{II} = {}_0J'_{II}\,(1 + p)$$

La résolution par itérations consiste à écrire :

$$K'_I \cong {}_iJ'_I \qquad K'_{II} = {}_iJ'_{II}$$

lorsque $\begin{cases} |{}_iJ'_I - {}_{i-1}J'_I| \leqslant 0{,}02 \text{ et} \\ |{}_iJ'_{II} - {}_{i-1}J'_{II}| \leqslant 0{,}02 \end{cases}$

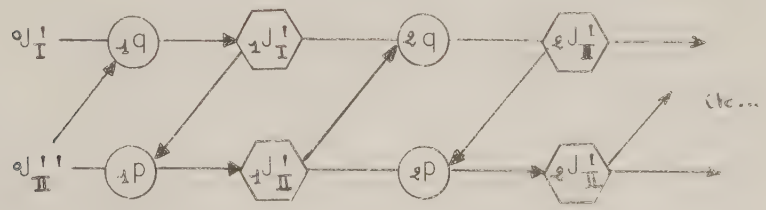
avec :

$${}_iJ'_I = \frac{{}_0J'}{1 + {}_iq} \quad \text{et} \quad {}_iJ'_{II} = {}_0J'_{II}\,(1 + {}_ip)$$

${}_iq$ et ${}_ip$ étant définis par :

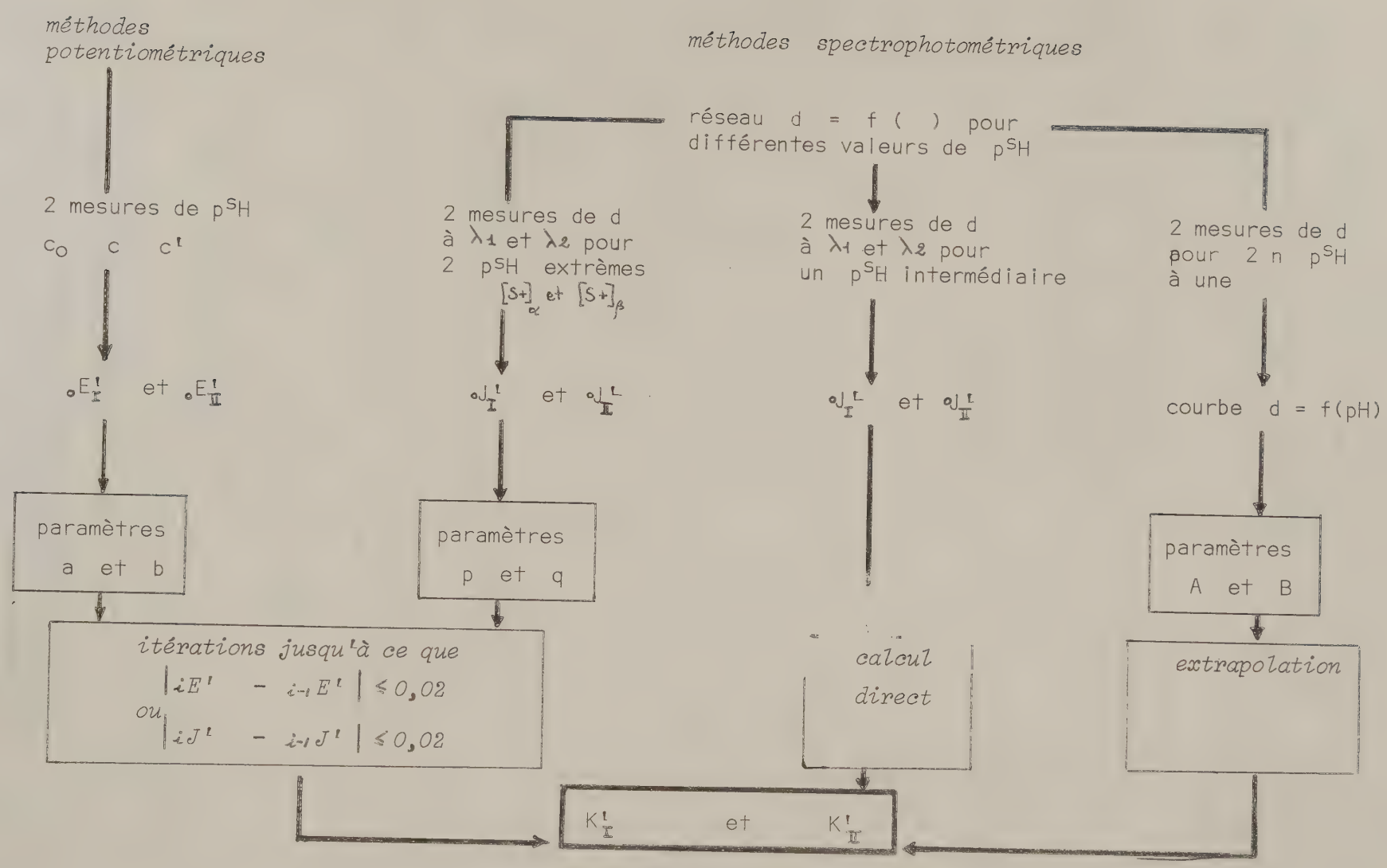
$${}_iq = \frac{{}_{i-1}J'_{II}}{[S+]_\alpha} \quad \text{et} \quad {}_ip = \frac{[S+]_\beta}{{}_iJ'_I}$$

Le calcul est schématisé par la figure suivante :



Dans le cas des diacides, plusieurs méthodes sont donc utilisables, et sont résumées dans le tableau C-IV. Ces méthodes permettent d'obtenir les constantes p^SK dans les milieux eau - méthanol, correspondant aux dissociations des acides hydroxy- et amino- benzoïques et naphtoïques étudiés.

Tableau C-IV


méthodes potentiométriques
méthodes spectrophotométriques
réseau d = f ( ) pour différentes valeurs de pSH
2 mesures de pSH
c_0 c c'
2 mesures de d à λ_1 et λ_2 pour 2 pSH extrêmes
$[S+]_\alpha$ et $[S+]_\beta$
2 mesures de d à λ_1 et λ_2 pour un pSH intermédiaire
2 mesures de d pour 2 n pSH à une
$_oE'_I$ et $_oE'_{II}$
$_oJ'_I$ et $_oJ'_{II}$
$_oJ'_I$ et $_oJ'_{II}$
courbe d = f(pH)
paramètres a et b
paramètres p et q
paramètres A et B
itérations jusqu'à ce que
$|_iE' - {}_{i-1}E'| \leq 0,02$
ou
$|_iJ' - {}_{i-1}J'| \leq 0,02$
calcul direct
extrapolation
K'_I et K'_{II}

C H A P I T R E D

page

RESULTATS EXPERIMENTAUX 50

I- ACIDES NON SUBSTITUÉS 50

II- COMPARAISON DES METHODES 52

1°) Mesures potentiométriques 53

2°) Mesures spectrophotométriques 55

a) dans les milieux riches en alcool 55

b) dans les milieux riches en eau 55

- extrapolation 56

- détermination directe 61

- itérations 62

3°) Discussion des résultats 62

III- DETERMINATION DES CONSTANTES DE DISSOCIATION 64

CHAPITRE D : RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les méthodes proposées se simplifient considérablement lorsqu'il s'agit de déterminer la constante de dissociation d'un monoacide et nous avons d'abord mesuré les pK des deux acides naphtoïques et des deux ions naphtylamoniums .

La précision des diverses méthodes a été ensuite testée , dans le cas d'un amino acide (acide amino-5 naphtoïque-1) . Les conclusions tirées de cette étude expérimentale ont permis de généraliser les techniques de détermination des constantes d'équilibre acide - base aux dérivés préparés ou disponibles .

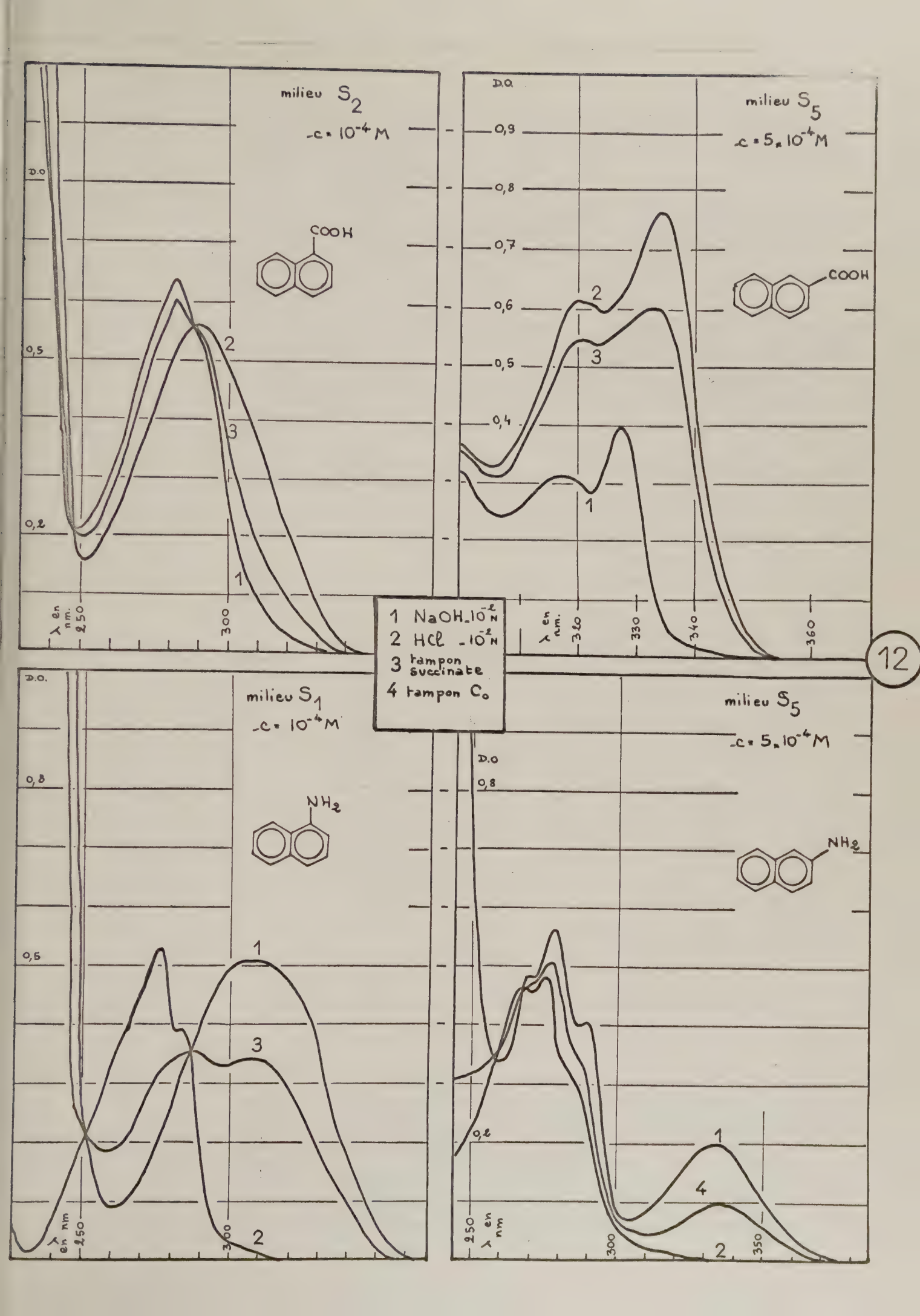
1 - ACIDES NON SUBSTITUES :

Pour pouvoir évaluer ultérieurement les effets de substituants , il faut disposer des constantes de dissociation des acides non substitués .
Les ionisations de type BH+/B pourront être référées , suivant la série , aux ions anilinium , - naphtylamonium , - naphtylamonium ; alors que les ionisations des acides AH/A- seront comparées à celles des acides benzoïque , α - naphtoïque , et β - naphtoïque .

Les constantes d'ionisation de ces divers acides ont déja été abondamment publiées , dans l'eau , et il existe un certain nombre de déterminations dans des solvants purs ou mixtes . Le tableau D donné en Annexe V présente quelques exemples des valeurs publiées , mais les déterminations dans une suite de mélanges de solvants sont rares pour les dérivés benzéniques et inexistantes pour les dérivés naphtaléniques .
Les constantes de dissociation n'ont pas été redéterminées pour l'ion anilinium et l'acide benzoïque . Les valeurs utilisées par la suite pour ces deux acides , sont tirées de la littérature (98 et 160) .

Contrairement à ce qu'écrivent DEWAR et GRISDALE (16) , las acides naphtoïques peuvent être dosés par spectrophotométrie UV , car les spectres des formes moléculaires et ionisées présentent des différences suffisantes pour donner des valeurs de pK précises . La figure n° 12 illustre les conditions dans lesquelles les dosages spectrophotométriques ont été réalisés . Les solutions employées sont des solutions mixtes tamponnées , de force ionique 0,01 M , avec des concentrations en indicateur comprises entre 10^{-4} M et 5×10^{-4} M .

Les mesures de pK par potentiométrie ont été réalisées sur des solutions 0,2 M en acide AH et 0,1 M en Na+ (par addition de NaOH) ou , dans le cas des amines , sur des solutions 0,2 M en amine B et 0,1 M en Cl- (par addition de HCl) .


milieu S_2
$c = 10^{-4}$ M
COOH
D.O
0,5
0,2
λ en nm.
250
300
1
2
3
milieu S_5
$c = 5 \times 10^{-4}$ M
D.O
0,9
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
COOH
λ en nm.
320
330
340
360
1 NaOH 10^{-2} N
2 HCl 10^{-2} N
3 tampon succinate
4 tampon C_0
milieu S_1
$c = 10^{-4}$ M
D.O.
0,8
0,5
NH2
λ en nm
250
300
milieu S_5
$c = 5 \times 10^{-4}$ M
D.O
0,8
0,2
NH2
250
300
350
4

12

La faible solubilité des différents produits étudiés interdit d'effectuer les mesures à de telles concentrations dans les milieux riches en eau ; elles ont alors été faites sur des solutions de force ionique 2×10^{-3} M .

Les résultats de ces déterminations optiques et potentiométriques sont présentés dans le tableau A en Annexe V . Les valeurs de p^SK , à force ionique nulle , ont été calculées pour chacun des acides étudiés , en choisissant dans chaque cas la valeur moyenne entre plusieurs déterminations .

Ces résultats sont donnés sous forme de graphe pK = f (S) dans la figure 13 , ce qui a permis d'améliorer la précision des déterminations en lisant les valeurs de pK sur la courbe moyenne passant parmi les points expérimentaux . Dans ces conditions , nous estimons que l'incertitude expérimentale sur les valeurs proposées , reste inférieure à 0,03 unité pH dans tous les milieux .

Les p^SK de ces produits à 20°c. , et à force ionique nulle , sont donnés dans le tableau D-1 pour divers milieux eau - méthanol .

Tableau D-1

	p^SK		θ = 20° c. μ = 0	
MILIEU	acides naphtoïques		ions naphtylamoniums	
	α-	β-	α-	β-
eau	3,72	4,16	3,98	4,17
S 1	3,90	4,35	3,97	4,14
S 2	4,10	4,54	3,91	4,07
S 3	4,33	4,75	3,84	4,00
S 4	4,58	4,98	3,76	3,90
S 5	4,83	5,20	3,68	3,82
S 6	5,10	5,44	3,61	3,74
S 7	5,40	5,70	3,56	3,69
S 8	5,74	6,10	3,57	3,68
S 9	6,50	6,88	3,73	3,87
S 9,5	7,07	7,45	3,94	4,10

II - COMPARAISON DES METHODES :

L'examen de la figure n° 6 montre que , pour des teneurs élevées en alcool , les constantes pK_I et PK_{II} sont notablement différentes l'une de l'autre . Au voisinage de l'eau pure , par contre , $pK_{II} - pK_I$ peut devenir inférieur à 2 unités pK . Il est facile de constater que le calcul peut être conduit simplement à partir des données expérimentales dans le premier cas , alors que dans le second , l'emploi d'une méthode complexe s'impose .

Dans le but de comparer les résultats entre eux , et de tester la précision obtenue , les valeurs de pK_{I} et pK_{II} ont été déterminées par chacune des méthodes proposées dans le chapitre précédent , dans le cas de l'acide amino-5 naphtoïque-1 par mesures spectrophotométriques et par mesures potentiométriques (lorsque la solubilité le permet) .

1° Mesures potentiométriques :

Les mesures de $p^{S}H$ ont été faites pour deux concentrations en amino acide :

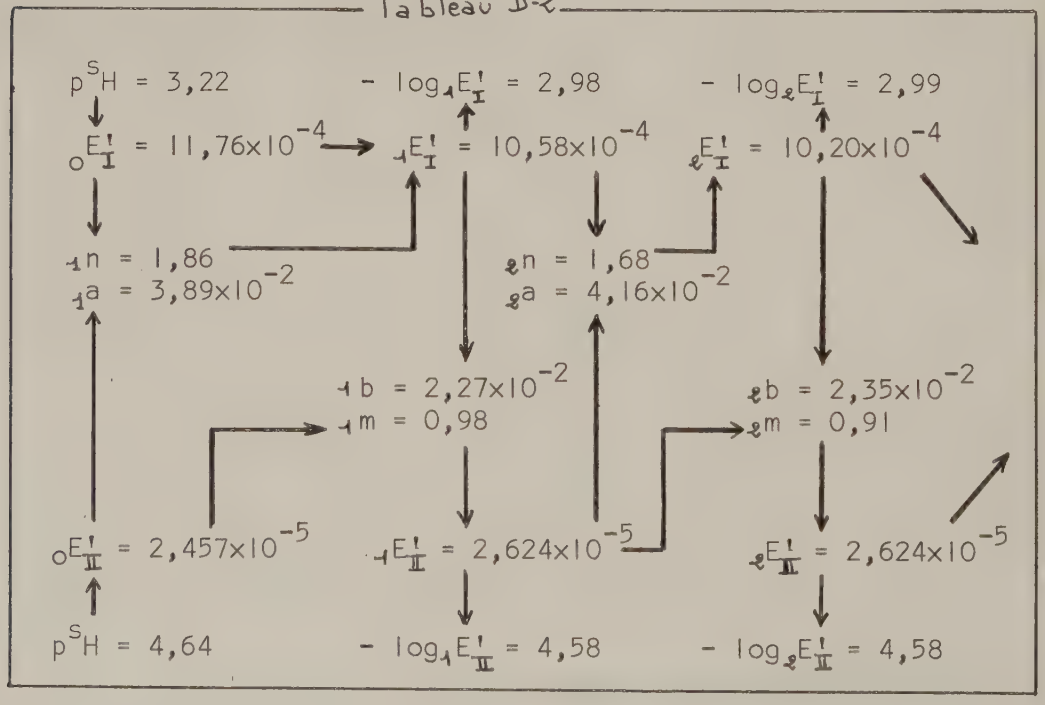
$$c_o = 4\times10^{-3}\ M \quad \text{et} \quad c'_o = 2\times10^{-2}\ M$$

et une concentration en réactif (HCl ou NaOH) égale à $c_o/2$ ou $c'_o/2$ suivant les cas .
La faible solubilité du produit utilisé ne permet pas d'étudier les milieux riches en eau , par cette méthode .

Le tableau B donné en Annexe V regroupe les résultats obtenus dans chacun des milieux mixtes à 20° . Plusieurs déterminations de $p^{S}H$ ont été faites . On a retenu celles pour lesquelles l'écart des fém mesurées est inférieur à 0,5 mV - c'est à dire un écart inférieur à 0,01 unité pH - .

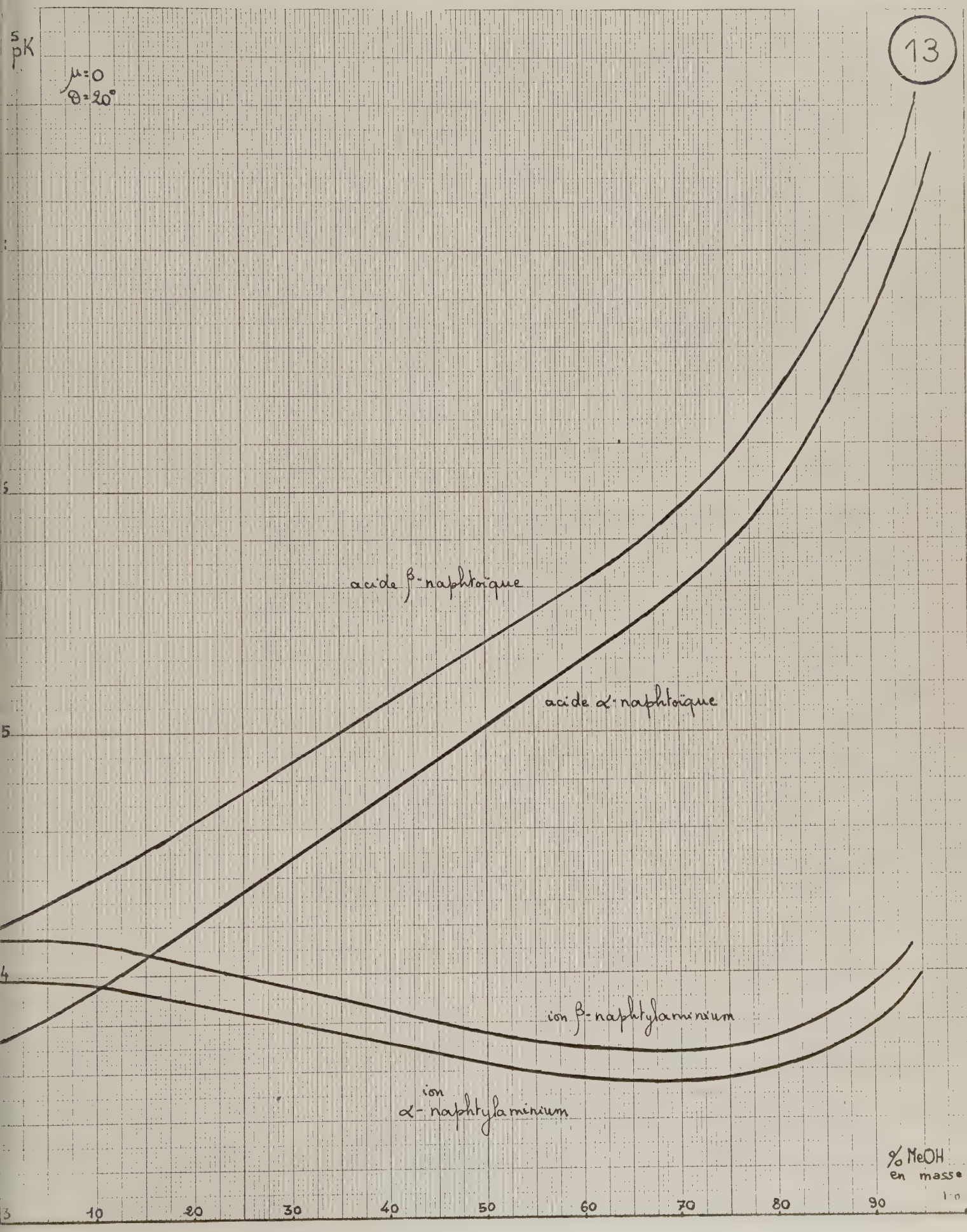
Un exemple d'utilisation de la méthode d'itérations est donné dans le tableau Dn°2 pour le milieu S3 à $\mu = 2\times10^{-3}M$.

Tableau D-2



Deux remarques peuvent être faites :

- La dissociation de la forme BH+ peut devenir très importante lorsque la cocentration en amino acide est voisine de K'_I . Il faut donc tenir compte de l'influence de la dilution sur l'équilibre acide base étudié .


13
pK
μ=0
θ=20°
acide β-naphtoïque
acide α-naphtoïque
ion β-naphtylaminium
ion α-naphtylaminium
% MeOH
en masse
10
20
30
40
50
60
70
80
90

- En général , les grandeurs $\iota E'_{I}$ et $\iota E'_{II}$ tendent très rapidement vers leur limite . Elles demeurent constantes dès que $\iota \geqslant 3$ et on peut écrire dans la plupart des cas :

$$pK' \simeq -\log {}_{3}E'$$

Cette méthode présente l'avantage de ne nécessiter que peu de mesures . A la limite , deux déterminations de $p^{S}H$ pourraient suffire pour obtenir K'_{I} et K'_{II} . L'utilisation de la technique de calcul ne soulève pas de problème délicat , puisqu'il suffit de faire , au maximum , trois itérations successives pour atteindre les constantes thermodynamiques .

Par contre , la faible solubilité dans l'eau , des molécules étudiées , ne permet pas d'étendre cette méthode aux milieux fortement aqueux . En effet , il est difficile d'assurer la reproductibilité des mesures effectuées , en milieu tamponné à une force ionique inférieure à 0,001 M , et l'emploi de la spectrophotométrie s'impose alors .

2° Mesures spectrophotométriques :

La figure 14 montre que deux bandes d'absorption très intenses existent dans le domaine ultra-violet . L'ion I+ présente un maximum d'absorption vers 290 nm et l'ion I- vers 320 nm. Les positions de ces maxima sont très peu affectées par l'addition de quantités croissantes de méthanol , alors que le spectre de la forme intermédiaire X est très fortement modifié lors du changement de milieu , ce qui révèle le déplacement progressif de l'équilibre Z vers la formation de la molécule pure . Cet effet sera discuté et analysé plus loin (chapitre G) .

a) dans les milieux riches en alcool :

Lorsque pK_{I} et pK_{II} sont nettement séparés , il existe deux faisceaux de courbes $d = f(\lambda, pH)$ présentant chacun deux points isobestiques (figure n° 15) . La détermination des constantes se fait alors comme dans le cas d'un monoacide .

Ainsi , dans le milieu S9 , les courbes $d = f(pH)$ à une longueur d'onde donnée permettent de mesurer pK_{I} et pK_{II} . (figure n° 16)

- La méthode graphique à 300 nm et 370 nm donne :

$$pK_{I} = 3,10 \qquad \left[pK^{*}_{I} = 3,21\right.$$
$$pK_{II} = 6,69 \qquad \left.pK^{*}_{II} = 6,58\right]$$

- Le calcul des rapports r_A et r_B aux mêmes longueurs d'onde , conduit à un résultat analogue (14 déterminations pour r_A et 5 pour r_B)

$$pK_{I} = 3,06$$
$$pK_{II} = 6,69$$

b) dans les milieux riches en eau :

Lorsque la teneur en eau augmente , il faut utiliser une des méthodes complexes précédemment décrites , dont nous donnons ici un exemple de calcul :

..... *Extrapolation*

Dans l'eau , le réseau d = f(pH,) est représenté par la figure n° 17 .
A la longueur d'onde λ = 300nm , les coefficients d'absorption de I+ et de I- sont identiques , et l'expression C-⑥ prend une forme simplifiée ; ce qui conduit à :

$$A = (f_1 + f_2) \Delta d$$

$$B = \frac{f_1 + f_2}{f_1 f_2} \Delta d \qquad \text{avec } \Delta d = d_{\oplus} - d$$

Le tableau D-3 des valeurs de d en fonction du p^SH correspondant à cette longueur d'onde permet , comme précédemment , de construire le graphe d = f(-log[H+]) figure n° 18 .

Tableau D-3

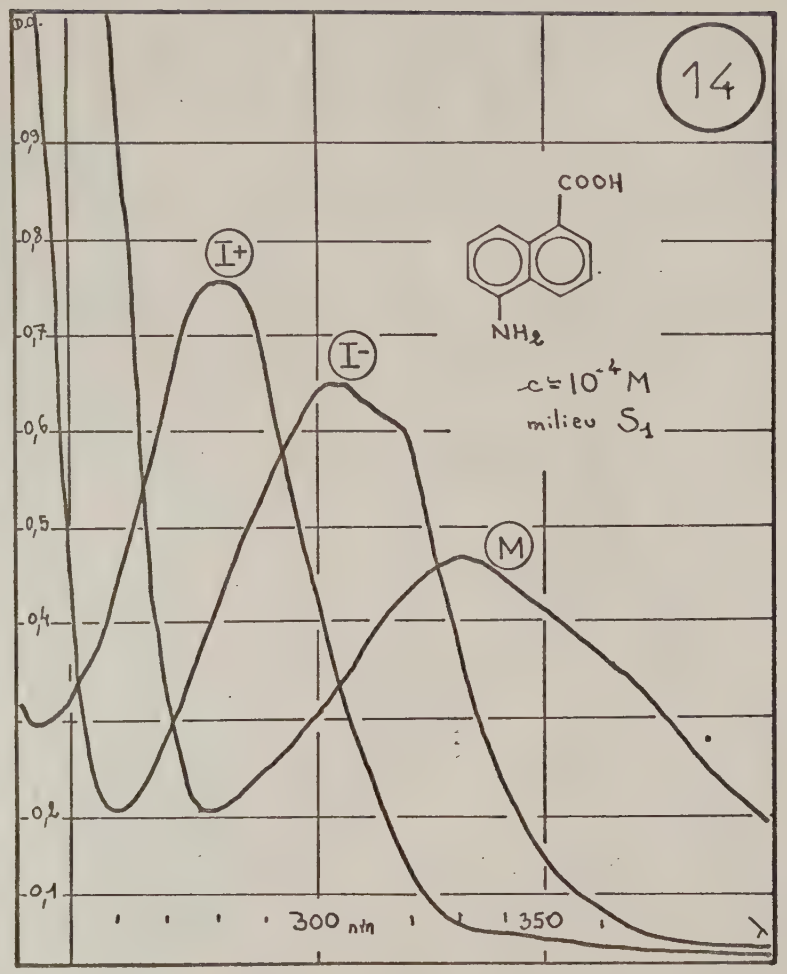
tampon	p^SH	$-\log[H^+]$	d $\times 10^3$	tampon	p^SH	$-\log[H^+]$	d $\times 10^3$
NaOH			802				
Hcl			802	L 2,5	3,29	3,25	622
				L 2	3,40	3;36	615
Oo	2,15	2,11	758	L 1,5	3,59	3,55	609
Mo	3,45	3,44	613	L 1	3,75	3,71	612
So	4,12	4,08	644	L 0,5	3,85	3,81	6 20
				L 0	4,03	3,99	633
C 4	2,38	2,34	736				
C 3	2,45	2,41	727	A 4	3,65	3,61	609
C22	2,56	2,52	715	A 3,5	3,85	3,81	617
C 1	2,68	2,64	699	A 3	4,12	4,08	642
C 0	2,84	2,80	677	A 2,5	4,28	4,24	665
				A 2	4,38	4,34	680
L 4	2,80	2,76	685	A 1,5	4,47	4,43	690
L 3,5	3,00	2,96	654	A 1	4,55	4,51	700
L 3	3,12	3,08	640	A 0,5	4,63	4,59	712
				A 0	4,75	4,71	727
$d_{\oplus}$ = 0,802							

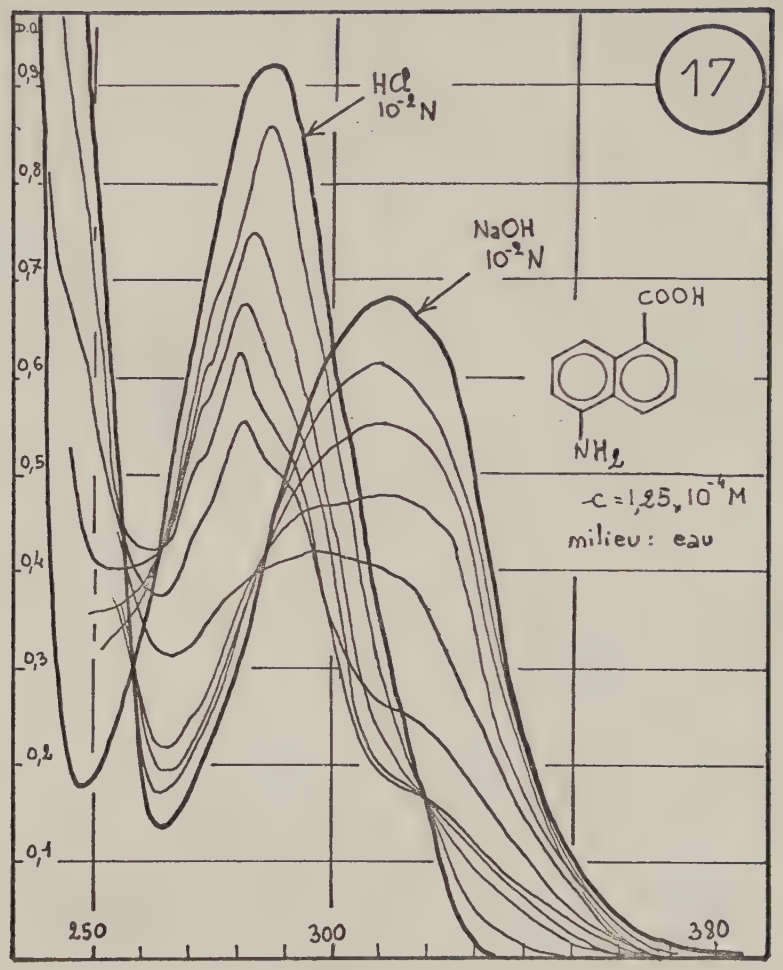
Il faut remarquer que la valeur limite de d , mise ainsi en évidence , n'est pas identique à d_x , car , dans ces milieux , K'_I et K'_{II} sont proches l'un de l'autre .

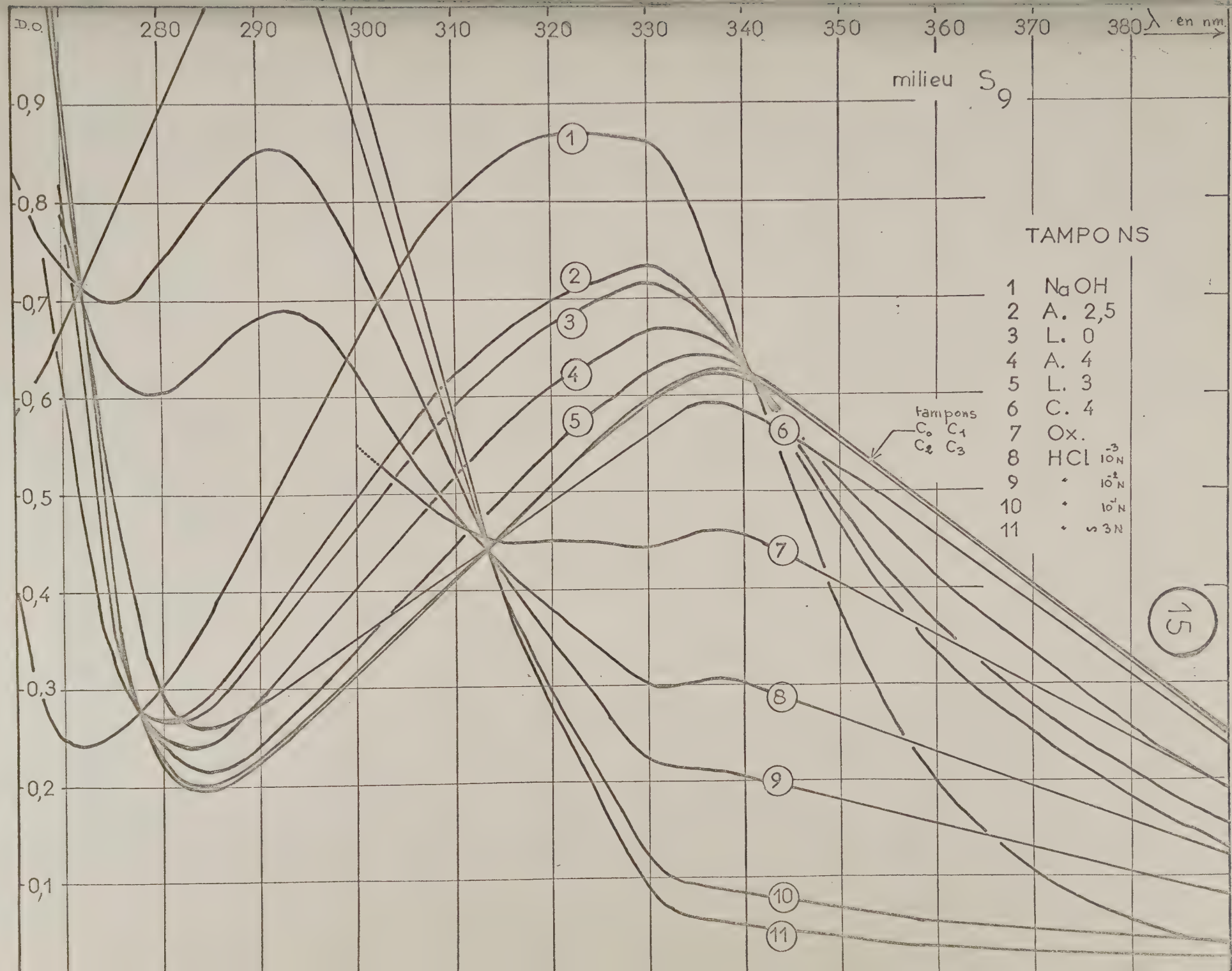
La figure n° 18 permet le calcul des valeurs des coefficients A et B portés dans le tableau D-4. L'extrapolation , à valeurs de A et B nulles , permet d'obtenir d_x . Les pentes de chacune des droites donnent accès à K'_I et K'_{II}
figure n° 19
Ainsi , dans l'eau , on obtient :

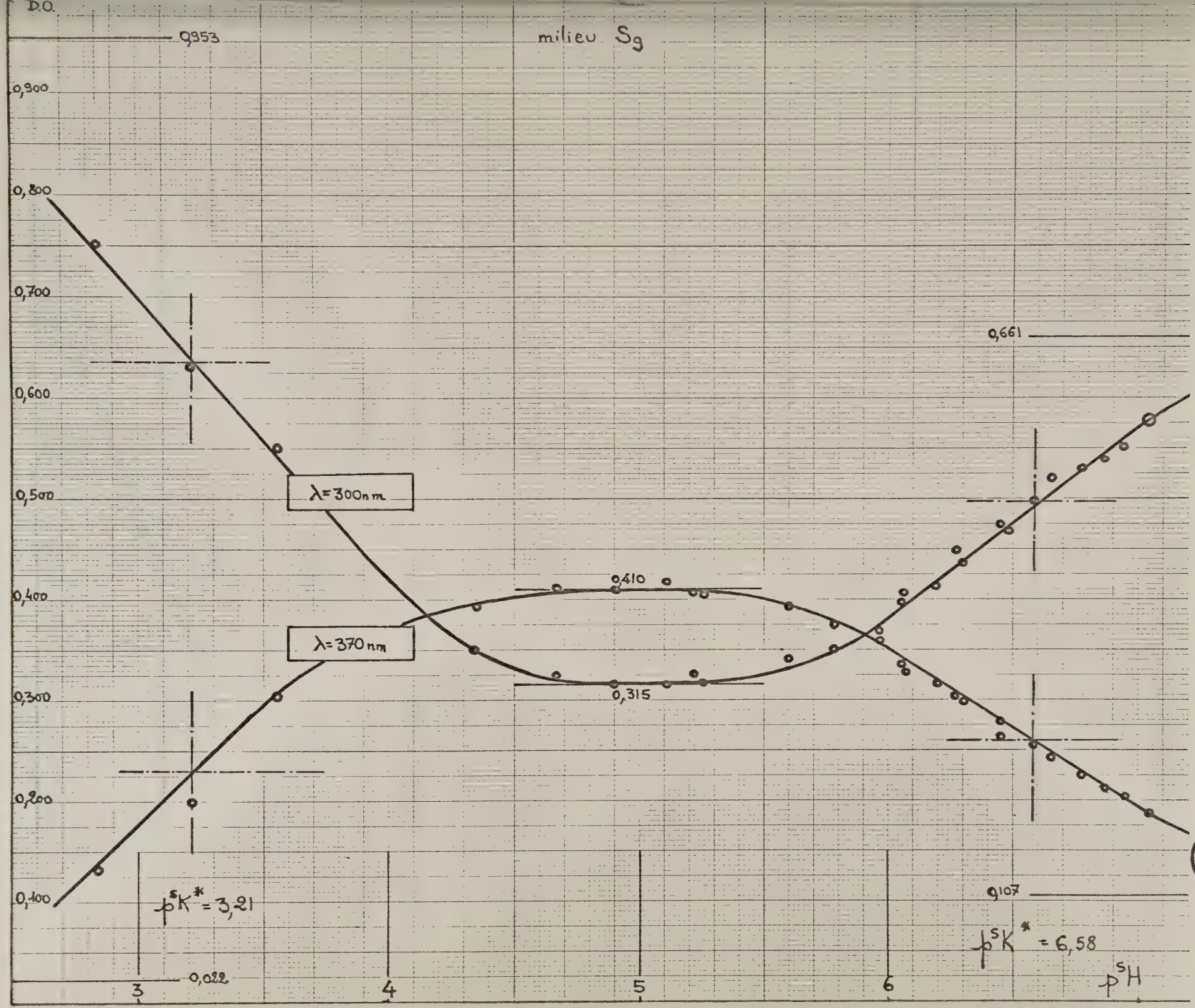
λ = 300 nm | $d_{\oplus}$ = 0,802 ; $d_{\ominus}$ = 0,802 ; d_x = 0,552

pK'_I = 2,79 et pK'_{II} = 4,36 μ = 0,01 M ; θ = 20°c

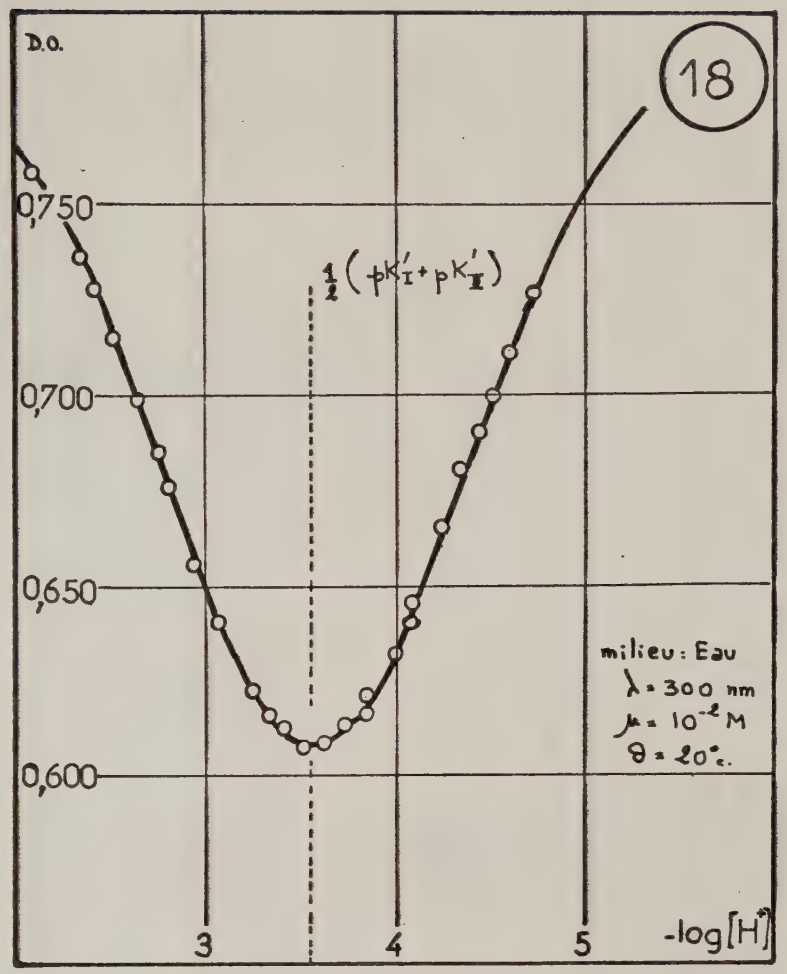

14
D.O.
0,9
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,2
0,1
I+
I-
M
COOH
NH2
c = 10^-4 M
milieu S1
300 nm
350
λ

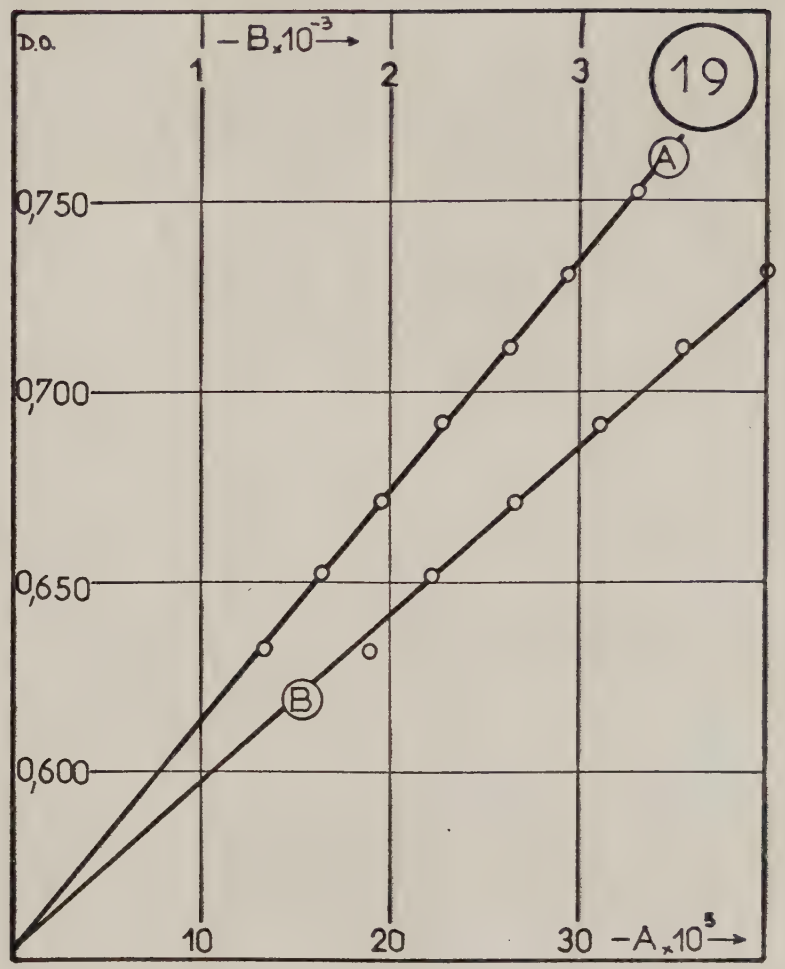

17
D.O.
0,9
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
HCl
10^-2 N
NaOH
10^-2 N
COOH
NH2
c = 1,25.10^-4 M
milieu : eau
250
300
380


D.O.
0,9
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
280
290
300
310
320
330
340
350
360
370
380
λ en nm
milieu S_9
TAMPONS
1 NaOH
2 A. 2,5
3 L. 0
4 A. 4
5 L. 3
6 C. 4
7 Ox.
8 HCl 10^{-3} N
9 " 10^{-2} N
10 " 10^{-1} N
11 " ~ 3 N
tampons
C_0 C_1
C_2 C_3
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
15


D.O.
0,953
milieu Sg
0,900
0,800
0,700
0,600
0,500
0,400
0,300
0,200
0,100
0,022
0,661
0,410
0,315
0,107
λ=300nm
λ=370nm
pSK* = 3,21
pSK* = 6,58
3
4
5
6
pSH

16


D.O.
18
0,750
0,700
0,650
0,600
$\frac{1}{2}(pK'_I + pK'_{II})$
milieu : Eau
$\lambda = 300$ nm
$\mu = 10^{-2}$ M
$\theta = 20°$c.
3
4
5
-log[H⁺]


D.O.
$-B_x10^{-3}\rightarrow$
1
2
3
19
A
B
0,750
0,700
0,650
0,600
10
20
30
$-A_x10^{5}\rightarrow$

d $\times 10^{3}$	$d_{\oplus}-d$ $\times 10^{3}$	-logH+	-logH+	f_1 $\times 10^{5}$	f_2 $\times 10^{5}$	A $\times 10^{5}$	B $\times 10^{-3}$
752	50	2,18	4,96	661	1,097	33,1	4,21
732	70	2,38	4,76	417	1,738	29,3	4,04
712	90	2,54	4,60	288	2,512	26,2	3,62
692	110	2,69	4,45	204	3,548	2299	3,16
672	130	2,84	4,30	145	5,012	19,5	2,69
652	150	2,99	4,15	102	7,080	16,3	2,26
632	170	3,14	3,97	72	10,72	14,1	1,94

$d_{\oplus} = 0,802$ $\quad$ $dx = 0,502$

milieu Eau $\quad$ $pK'_{I} = 2,79$

Tableau D-4 $\quad$ $pK'_{II} = 4,36$

On peut remarquer que la quantité $(pK'_{I} + pK'_{II})_{exp.}$ est une grandeur facilement mesurable sur la figure n° 18 .
On obtient , avec une excellente précision :

$$(pK'_{I} + pK'_{II})_{exp.} = 7,14$$

ce qui confirme les valeurs trouvées pour chacune des deux constantes :

$$(pK'_{I} + pK'_{II})_{calculé} = 7,15$$

..... *Autre méthode : Détermination directe :*

Pour une solution tamponnée , de $p^{S}H$ compris entre pK'_{I} et pK'_{II} , il existe une courbe $d = f(\lambda)$ qui ne passe par aucun des points isobestiques (figure n° 17) . Aux longueurs d'onde correspondant à ces points , il est possible de calculer les grandeurs opérationnelles $\alpha J'_{I}$ et $\alpha J'_{II}$ entrainant la détermination directe de K'_{I} et K'_{II} .
Le tableau D-5 donne en exemple les résultats obtenus à l'aide d'une solution tamponnée dans le milieu Eau :

Tableau D-5 $\quad$ Tampon A 4 $\quad$ pH = 3,65 $\quad$ Solution aqueuse $[H+] = 2,45 \times 10^{-4}$

$\lambda_1 = 287$ nm

$d_{\oplus} = 0,943$
$dx = 0,432$
$d_{\ominus} = 0,432$
$d = 0,490$

$\longrightarrow \alpha J'_{I} = 1,92 \times 10^{-3}$ $\longrightarrow$ $pK'_{I} = 2,79$

$\lambda_2 = 324$ nm

$pK'_{II} = 4,32$

$d_{\oplus} = 0,172$
$dx = 0,172$
$d_{\ominus} = 0,652$
$d = 0,242$

$\longrightarrow \alpha J'_{II} = 4,18 \times 10-5$ $\longrightarrow$ pK'_{II}

.....; *Autre méthode : Calcul par itérations :*

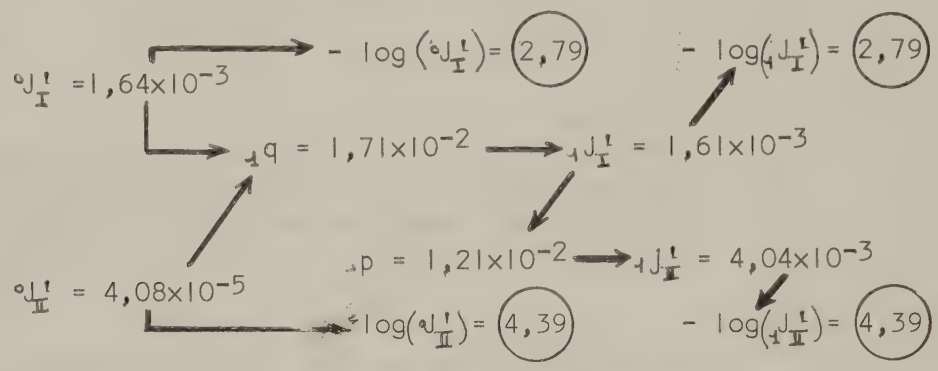
Aux mêmes points isobestiques , il est possible de calculer les grandeurs J_I^t et J_{II}^t pour deux solutions tamponnées de p^SH différents :

α : tampon C I pH = 2,68
λ_α = 287 nm d = 0,735

β : tampon A O pH = 4,75
λ_β = 324 nm d = 0,497

Avec ces valeurs , on obtient :

$$[H^+]_\alpha = 2{,}39\times10^{-3} \quad \text{et} \quad [H^+]_\beta = 1{,}95\times10^{-5}$$



La méthode est d'utilisation simple , puisque $^iJ_I^t$ et $^iJ_{II}^t$ tendent très rapidement vers leurs limites .

3° Discussion des résultats :

Les conditions expérimentales relatives à chacune des méthodes sont présentées dans le tableau B donné en Annexe V et les résultats sont rassemblès dans le tableau D-6.

Les valeurs de pK' obtenues par chacune des méthodes sont établies à ϑ = 20°C. et pour une force ionique 0,01 M . Les constantes thermodynamiques seront présentées dans le chapitre suivant (E).

On peut remarquer dans le tableau D-6, que lorsque les conditions de mesure ne sont pas trop délicates ,

- point isobestique situé dans une zone de λ où la densité optique varie trop vite ,
- différence trop faible entre $d_{\oplus}$ et $d_{minimum}$ lors de l'extrapolation ,
- écart faible entre les courbes , pour $\alpha = \beta$
- contribution importante de la dissociation due à la dilution , dans le dosage potentiométrique

les résultats obtenus par chacune des méthodes , sont très concordants .

La méthode spectroscopique est très interessante , car elle ne necessite que de très faibles concentrations , et le nombre d'itérations à effectuer est toujours assez réduit . De plus , les calculs sont à la fois plus rapides et plus simples que par la méthode d'extrapolation .

Tableau D-6 milieu			Eau	S 1	S 2	S 3	S 4
pK'_{I}	S	a	2,79	2,80	2,91		
		b	2,79	2,82	2,90	2,96	2,96
		c					
		d	2,79	2,84	2,94	2,95	2,96
	P					2,99	2,99
pK'_{II}	S	a	4,32	4,40	4,43		
		b	4,39	4,42	4,45	4,53	(4,65)
		c					
		d	4,36	4,41	4,45	4,53	4,71
	P					4,58	4,70

milieu			S 5	S 6	S 7	S 8	S 9
pK'_{I}	S	a					
		b					
		c		2,79	2,72	2,76	3,06
		d	2,90	2,78			
	P		2,90	2,80	2,72	2,75	3,10
pK'_{II}	S	a					
		b					
		c		5,06	5,36	5,66	6,49
		d	4,88	5,09			
	P		4,90	5,10	5,36	5,66	6,47

milieu	S 0	S 1	S 2	S 3	S 4	S 5
$pK'_{I}+pK'_{II}$ (exp.)	7,14	7,24	7,34	7,47	7,68	7,82

a = $\alpha = \beta$
b = itérations
c = acidités séparées
d = extrapolation

S = spectroscopie
P = Potentiométrie

On peut classer les avantages et les inconvénients de chacune des méthodes , dans le cas des mesures des deux constantes de dissociation .

Il apparait très nettement que les deux meilleures méthodes à utiliser sont :

- les mesures potentiométriques , avec obtention des constantes par approximations successives , lorsque la solubilité des produits étudiés le permet .
- les mesures spectrophotométriques aux longueurs d'onde telles que $d\oplus = dx$ ou $d\ominus = dx$, et calcul des constantes par itérations .

Ce sont ces deux techniques qui seront le plus généralement employées pour déterminer les valeurs de pK_I et pK_{II} des acides amino benzoïques et naphtoïques ,
Bien entendu , lorsque les deux acidités sont nettement séparées, on emploiera soit la méthode spectroscopique habituelle , soit les mesures potentiométriques directes .

Tableau D-7 *Avantages et Inconvénients*

méthode		calculs	précision	rapidité mesures	généralité	obtention de plusieurs couples pK'_I pK'_I
spectro.	$\alpha = \beta$	simples	faible	moyenne	très faible	très diff.
	itération	assez simples	très bonne	moyenne	bonne	très facile
	extrap.	longs	bonne	faible	bonne	très diff.
potentiométrie		longs	bonne	très grande	limitée	très facile

III - DETERMINATION DES CONSTANTES DE DISSOCIATION :

En utilisant les techniques de mesure décrites , et en corrigeant les résultats obtenus , pour tenir compte :

- *de l'effet de dilution*
- *de la proximité des deux constantes*
- *de l'effet de force ionique ,*

nous avons obtenu les constantes de dissociation correspondant aux groupes -COOH et $-NH_3^+$, à force ionique nulle et $\vartheta = 20°c$ pour les acides :

-2 , -3 , -4 hydroxy benzoïques

-2 , -3 , -4 amino benzoïques

-2 , -5 , -6 , -7 , -8 hydroxy naphtoïques -I

-I , -3 , -5 , -6 , -7 , -8 " " " " " " " -2

-3 , -4 , -5 , -6, -8 amino naphtoïques -I

-I , -3 , -4 " " " " -2

Constantes de dissociation apparentes à $\mu = 0$ $\vartheta = 20°c$.

Tableau D-8

Acides \ milieu			Eau	S 1	S 2	S 3	S 4	S 5	S 6	S 7	S 8	S 9
Dérivés Hydroxylés pK_H	B	2-	2,90	2,98	3,11	3,28	3,44	3,65	3,87	4,09	4,41	5,27
		3-	4,10	4,24	4,45	4,63	4,87	5,16	5,42	5,68	6,08	7,00
		4-	4,53	4,68	4,88	5,05	5,28	5,58	5,78	6,16	6,66	7,49
	N_1	2-	3,23	3,33	3,45	3,65	3,79	3,89	4,07	4,30	4,59	5,41
		5-	3,85	4,01	4,15	4,36	4,63	4,90	5,23	5,50	5,86	6,71
		6-	3,87	4,02	4,15	4,39	4,67	4,99	5,21	5,46	5,82	6,68
		7-	3,99	4,13	4,33	4,53	4,79	5,13	5,40	5,62	6,04	6,86
		8-	3,60	3,69	3,77	3,82	4,00	4,17	4,37	4,54	4,79	5,47
	N_2	1-	3,14	3,24	3,33	3,52	3,65	3,83	3,98	4,22	4,62	5,45
		3-	2,74	2,84	2,91	3,09	3,28	3,46	3,58	3,82	4,20	5,02
		5-	4,24	4,39	4,62	4,80	5,08	5,32	5,65	5,94	6,30	7,16
		6-	4,37	4,52	4,74	4,94	5,15	5,49	5,74	6,01	6,36	7,25
		7-	4,20	4,35	4,58	4,77	5,01	5,33	5,62	5,84	6,20	7,02
		8-	4,30	4,46	4,67	4,81	5,07	5,44	5,68	5,96	6,36	7,22
Dérivés Aminés pK_I	B	2-	2,10	2,13	2,10	2,00	1,90	1,79	1,65	1,54	1,51	1,68
		3-	3,08	3,17	3,25	3,27	3,24	3,25	3,21	3,13	3,18	3,29
		4-	2,39	2,39	2,33	2,28	2,20	2,05	1,95	1,81	1,84	2,16
	N_1	3-	2,52	2,63	2,74	2,81	2,83	2,83	2,77	2,74	2,76	2,99
		4-	2,00	1,96	1,91	1,86	1,73	1,63	1,46	1,36	1,38	1,62
		5-	2,79	2,82	2,92	2,96	2,90	2,79	2,72	2,76	2,76	3,08
		6-	2,88	2,99	3,05	3,13	3,14	3,15	3,10	3,00	2,97	3,24
		8-	1,67	1,88	2,05	2,23	2,39	2,50	2,57	2,62	2,72	2,91
	N_2	1-	1,01	0,98	0,94	0,82	0,80	0,71	0,46	0,40	0,42	0,70
		3-	2;41	2,45	2,45	2,47	2,41	2,40	2,30	2,24	2,26	2,54
		4-	2,91	2,92	2,89	2,85	2,80	2,70	2,54	2,44	2,45	2,69
Dérivés Aminés pK_{II}	B	2-	5,10	5,17	5,24	5,39	5,59	5,79	5,98	6,33	6,76	7,60
		3-	4,84	4,86	4,90	5,00	5,17	5,33	5,55	5,81	6,16	7,12
		4-	4,96	5,07	5,28	5,47	5,73	6,01	6,20	6,54	6,96	7,82
	N_1	3-	4,52	4,55	4,58	4,60	4,75	4,94	5,13	5,36	5,76	6,61
		4-	4,84	5,05	5,19	5,45	5,72	5,98	6,22	6,55	6,93	7,68
		5-	4,44	4,51	4,54	4,64	4,82	5,01	5,22	5,52	5,84	6,70
		6-	4,55	4,58	4,61	4,69	4,87	5,10	5,34	5,64	5,94	6,78
		8-	4,55	4,58	4,57	4,61	4,66	4,68	4,75	4,93	5,25	6,11
	N_2	1-	4,96	5,07	5,22	5,37	5,56	5,85	6,18	6,48	6,85	7,73
		3-	4,87	4,97	5,07	5,20	5,38	5,54	5,71	5,96	6,27	7,14
		4-	4,49	4,61	4,78	4,94	5,12	5,37	5,63	5,87	6,26	7,13

B = acides benzoïques

N_1 = acides naphtoïques -1

N_2 = acides naphtoïques -2

C H A P I T R E E

page

METHODES D'APPROXIMATION 66

I- REACTION A 67

II- REACTION B 68

1°) Approximation de pK_B 68
2°) Approximation de $\Delta H°_B$ et $\Delta S°_B$ 70
3°) Approximation directe de K_2 70
4°) Mesures faites au laboratoire 72

III- REACTION C 73

IV- REACTION D 74

1°) Dérivés méta et para 78
2°) Dérivés ortho 80
3°) Dérivés péri 81

V- DEPLACEMENT DE L'EQUILIBRE DE TAUTOMERIE Z 82

II° PARTIE

CHAPITRE E : METHODES D'APPROXIMATION

Les constantes thermodynamiques qui viennent d'être calculées sont relatives :

- à une seule dissociation dans le cas des acides hydroxynaphtoïques et benzoïques
- à deux dissociations concurrentes pour leurs homologues aminés.

Si l'on veut établir une corrélation entre la structure des acides et leurs propriétés physico-chimiques liées à leurs constantes de dissociation, il est nécessaire d'obtenir les valeurs des constantes d'équilibre correspondant à une seule ionisation. Or les mesures effectuées précédemment ne permettent de déterminer que les deux constantes apparentes K_I et K_{II} qui figurent dans le système S.

Ce système fondamental contient 4 inconnues et 3 relations. Les constantes vraies ne peuvent donc être obtenues qu'en introduisant une hypothèse permettant de fixer l'une de ces quatre valeurs. Tout le système étant déterminé à partir de cette estimation, il faudra en examiner la validité. On verra, à cette occasion, que les résultats obtenus dans chaque cas sont concordants, ce qui constituera, a posteriori, une justification des hypothèses avancées.

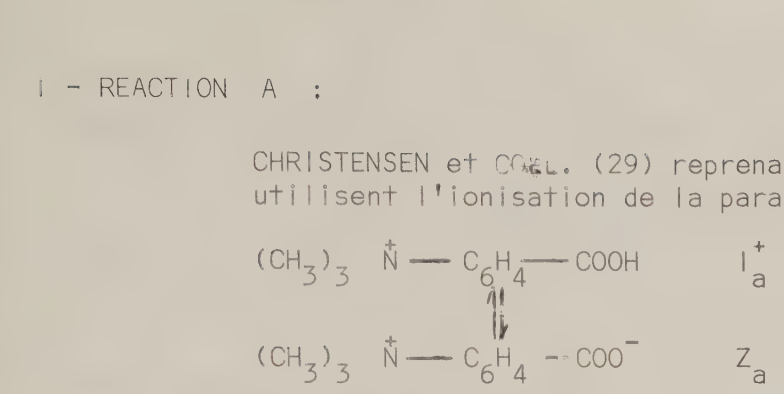
Ce chapitre a pour objet de définir les hypothèses extra-thermodynamiques qui permettent de faire le calcul de chacune des constantes vraies. Les transformations reliant I^+ à M, Z et I^- étant régies par 5 équilibres, cette étude examine 5 méthodes d'approximations dont trois sont entièrement originales :

approximation	de	la	réaction	A	
"	"	"	"	B	
"	"	"	"	C	méthodes nouvelles
"	"	"	"	D	méthodes nouvelles
"	"	"	"	Z	méthodes nouvelles

Les méthodes classiques (A ou B) permettent d'estimer l'effet d'un substituant par analogie avec celui d'un autre groupement. Cette technique est étendue ici à l'approximation des réactions (C et D). De plus, dans le cas présent, l'utilisation des milieux mixtes eau-méthanol permet de déplacer l'équilibre de tautomérie de façon très notable, et donc de parvenir à Z.

I - REACTION A :

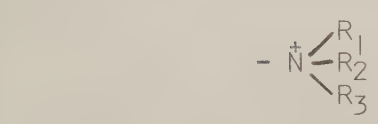
CHRISTENSEN et COEL. (29) reprenant les travaux de JOHNSON (62) utilisent l'ionisation de la paratriméthylbenzobétaïne,



avec :

$$K_j = \frac{(Z_a)\ (H^+)}{(I_a^+)}$$

et font la convention $K_j \simeq K_A$ pour calculer une valeur de K_z dans le cas de l'acide para amino-benzoïque dans l'eau.
Cela suppose que les groupes $-N^+(CH_3)_3$ et $-\overset{+}{N}H_3$ ont des effets rigoureusement identiques sur l'ionisation de l'acide benzoïque.
Dans l'eau, les effets électroniques peuvent être assez facilement comparés. SERJEANT (40 note que les écarts de pK produits sur l'acide benzoïque par l'introduction d'un groupe



en méta sont proportionnels à :

Tableau E-I	R1	R_2	R_3
0,98	H	H	H
0,96	H	H	CH_3
0,96	H	H	C_2H_5
0,90	CH_3	CH_3	CH_3

mais on manque de renseignements sur le comportement de ces groupes en position para de -COOH, et leurs effets ne sont largement étudiés que pour des solutions aqueuses.

Les mêmes auteurs (29) évaluent les termes ΔH° et ΔS° de la réaction A, à partir de déterminations calorimétriques, en prenant les moyennes de ces grandeurs correspondant à l'ionisation d'acides benzoïques substitués par des groupes attracteurs d'électrons :

- NO_2 - CN - Br - Cl - I - COOH

Une telle approximation ne se justifie :

. que si l'action globale de $-NH_3^+$ peut être assimilée effectivement à celle de groupes aussi différents que $-NO_2$,..., - COOH

. et si les valeurs de ΔH° ou ΔS° utilisées sont comparables

Or

. l'effet du groupe chargé $-\overset{+}{N}H_3$ ne peut pas être représenté aussi simplement.

THIROT (11-15) a montré que les groupes $-NO_2$ et $-CN$ ont un effet qui peut être assimilé à un effet inductif, alors que $-NH_3^+$ provoque une variation de pK, essentiellement par effet de champ électrique à travers l'espace.

. les valeurs de $\Delta H°$ et $\Delta S°$ sont trop peu significatives dans cette zone de température où ΔG est minimum (-74 pour que cette méthode puisse être employée avec précision.

Même lorsque l'utilisation d'une valeur moyenne n'est pas justifiée du point de vue théorique, une telle méthode peut être employée si la grandeur considérée varie peu. Mais nous savons (74), dans le cas présent, que lorsque $\Delta H \simeq$ cste , il n'en est pas de même pour ΔS, et la validité d'une telle approximation n'est donc pas établie.

II - REACTION B :

On a montré depuis très longtemps que le remplacement d'un groupe - COOH d'une molécule M par un groupe - COOR -où R est un radical méthyl, éthyl, propyl, butyl (04)-ne modifie que très peu certaines propriétés de la molécule

$$\underset{M}{NH_2-T-COOH} \qquad \underset{M_b}{NH_2-T-COOR}$$

Dans la plupart des cas, les auteurs considèrent que M et M_b possèdent les mêmes caractéristiques.

1° - Approximation de pK_B :

Dans l'étude de composés du type I^+, le remplacement du radical acide carboxylique par un de ses dérivés d'estérification, permet d'estimer K_B au moyen de l'équilibre E :

$$\begin{array}{ll} H_3\overset{+}{N}-T-COOR & I_b^+ \\ \quad \Updownarrow E & \\ H^+ + H_2N-T-COOR & M_b \end{array} \qquad \text{avec } K_E = \frac{(M_b)\,(H^+)}{(I_b^+)}$$

L'hypothèse de WEGSCHEIDER (63), ADAM (01), EBERT (50), reprise très fréquemment dans la littérature :

EDSALL (23)
DEVOTO (20)
COHN - EDSALL (03)
KLOTZ - GRUEN(42)
WILLI - MEIER (100)
ROBINSON - BIGGS (04)
BRYSON (07)
BRYSON - MATTHEWS (06)
SCHMID - SIFER (43)

consiste à écrire :

$$K_B \simeq K_E$$

L'ion I_b^+ étant un mono-acide, la détermination de K_E peut être faite simplement par potentiométrie, spectroscopie ou calorimétrie.

Diverses tentatives ont été faites pour estimer les variations de K_B lorsqu'on remplace - COOH par - COOR (101) :

* ROBINSON et BIGGS (04) donnent des valeurs de pK_B peu différentes pour divers para amino benzoates.

* CHRISTENSEN et COLL (29), à partir de la revue de JAFFE (103), utilisent la relation :

$$pK_B = pK_E - 0,11$$

pour l'acide méta aminobenzoïque.

* SERJEANT (40) estime que pour R = CH_3 , l'écart entre PK_B et pK_E décroit très rapidement lorsque la distance d ,entre les deux groupes,augmente, suivant la loi :

$$pK_B - pK_E = \frac{1,59}{d^2} + 0,02 \qquad \text{d exprimé en Å}$$

Il obtient d'autre part

$pK_B - pK_E$	R = CH_3	R = C_2H_5
méta	+ 0,09	0,03
para	0,06	0,03

Tableau E - 2

et utilise un terme correctif de signe opposé à celui de CHRISTENSEN pour calculer pK_B

* Les mesures de pK_I et pK_B, dans le cas de l'acide amino-5 naphtoïque -1 et de son ester méthylique, dans divers solvants mixtes eau-méthanol,ont montré au cours de cette étude (104) que pour une distance suffisante entre les deux groupements

$$\left| pK_B - pK_E \right| \leq 0,02 \quad \text{unité pK}$$

dès que l'équilibre de tautomérie n'intervient plus. Tableau 1

* On rencontre dans la littérature (COHN -03- SCHMID -43- CHRISTENSEN -29-) des déterminations de K_Z, correspondant à des ortho amino acides, obtenues avec cette approximation de K_B. Cette méthode ne doit pas être utilisée dans ce cas et la discussion en sera faite au moment de la comparaison des résultats obtenus.

2°- Approximation de ΔH°_B et ΔS°_B

CHRISTENSEN et COLL (29) déterminent les grandeurs thermodynamiques vraies ΔH°_B et ΔS°_B de la réaction B, en se référant à l'ester méthylique, et en posant :

$$\Delta H^\circ_B \simeq \Delta H^\circ_E$$

$$\Delta S^\circ_B \simeq \Delta S^\circ_E$$

On peut remarquer que si ces auteurs font intervenir un coefficient de correction de pK égal à 0,11 "pour tenir compte des différences induites par la substitution de -COOH par -COOM ", ils ne corrigent pas leurs valeurs de ΔH et ΔS, ce qui manque de cohérence.

Une telle méthode doit donc être employée avec la plus grande prudence, comme le montrent les résultats du tableau E-3

Tableau E-3

% de zwitterions obtenu par ces auteurs	acide	approximation		
		K_B	H	S
	o-aminobenzoïque	43%	9%	6%
	m- " " "	69%	60%	50%
	p- " " "	11%	2%	1%

3°- Estimation directe de K_Z :

Il est possible de déterminer complètement le système S sans calculer la valeur d'une constante vraie. En effet, le rapport (Z)/ (M) peut être estimé par diverses techniques expérimentales, qui -jusqu'à présent- se référent toutes à une molécule M_b.

* KLOTZ et GRUEN (42) comparent les spectres U.V. de Mb, X et I_b^+ dans l'eau, en faisant implicitement les deux approximations :

$$(\lambda) \begin{cases} \varepsilon_{Mb} \simeq \varepsilon_M \\ \varepsilon_{Ib^+} = \varepsilon_{I^+} \simeq \varepsilon_Z \end{cases}$$

où ε_i représente le coefficient d'absorption de l'expèce i, à une longueur d'onde λ, convenable et fixe. Pour toutes les longueurs d'onde où le système ci-dessus est vérifié, K_Z peut être déterminé facilement :

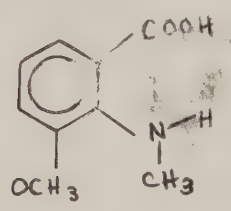
$$K_Z = \frac{(Z)}{(M)} = \frac{\varepsilon_{Mb} - \varepsilon_X}{\varepsilon_X - \varepsilon_{I^+}}$$

Dans le cas de l'acide para aminobenzoïque, le taux de zwitterions est, selon ces auteurs :

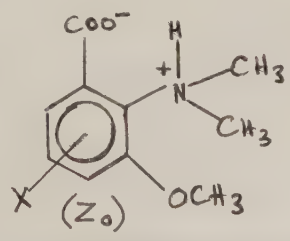
Mb : ester éthylique ⟶ t = 9%

Mb : ester méthylique ⟶ t = 3%

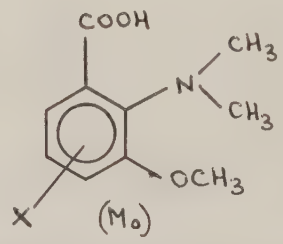
* KUHN et GEIDER (36), en s'aidant des spectres U.V. comparent les spectres de fluorescence aux maximum d'absorption, de dérivés de la damascénine dans des solvants variés, à diverses températures, et considérent que dans tous les milieux, M_o est totalement sous forme Z_o.



damascénine



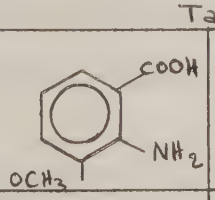
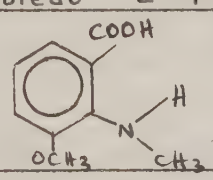
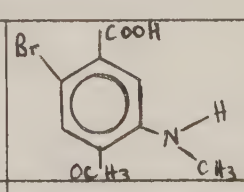
(Z_o)



(M_o)

Le même raisonnement que précédemment permet de calculer K_Z. Ces auteurs obtiennent ainsi :

Tableau E-4

produit			
solvant, 20°	eau	benzène	benzène
t%	41%	72%	56%

Mais il n'est pas certain que les mesures dans l'eau leur aient permis d'obtenir les coefficients d'absorption des formes totalement protonées avec HCL 0, 1 N car :

$1,3 < pK_1 < 2,15$

Ils supposent d'autre part que M_0 est totalement sous forme Z_0 dans tous les milieux étudiés, même dans le benzène ; cette hypothèse demanderait à être contrôlée.

4° - Mesures faites au laboratoire :

Le dosage spectrophotométrique de l'acidité de l'ester méthylique correspondant à l'acide amino-5 naphtoïque-1 a été effectué en milieu tamponné ($\mu = 10^{-2}$ M) dans l'eau à 20° à 290 et 340 nm. On obtient :

Solvant	pK'_E (1)	pK_E	pK_I (2)
eau	3,42	3,38	2,79
S_1	3,41	3,36	2,82
S_2	3,36	3,31	2,92
S_3	3,30	3,25	2,96
S_4	3,17	3,11	2,96
S_5	3,03	2,97	2,90
S_6	2,88	2,81	2,79
S_7	2,82	2,74	2,72
S_8	2,86	2,77	2,76
S_9	3,18	3,07	3,08

Tableau E-5

(1) pK'_E est la moyenne de 10 mesures effectuées dans chaque milieu

(2) Les valeurs de pK_I proviennent du tableau D-3

Nous proposons d'élargir l'éventail des méthodes d'approximation des constantes d'équilibres vraies, en considérant les deux réactions C et D successivement, en partant de considérations extra-thermodynamiques de même nature que celles qui ont déjà été proposées par d'autres auteurs pour les réactions A et B.

III - REACTION C :

La réaction (C) correspond à l'équilibre :

$$^{+}H_3N\text{-}T\text{-}COO^{-} \underset{}{\overset{(C)}{\rightleftharpoons}} H_2N\text{-}T\text{-}COO^{-} + H^{+}$$

Dans l'eau , les travaux de ROBINSON (66,67) ont montré que l'analogie de structure et de comportement des ions ailiniums et des phénols entraine l'existence d'une relation empirique du type :

$$pK_{Ax} = a + b.pK_{Px} \qquad \text{eq. (I)}$$

avec pK_{Ax} = pK de l'ion ailinium substitué par x
et pK_{Px} = pK du phénol substitué par x

Cette relation , établie en série benzénique , s'applique à des dérivés variés , même lorsque un ou deux substituants se trouvent en position ortho par rapport au centre réactif , et que les règles d'additivité des effets électroniques donnent des résultats médiocres (67) .
Plusieurs valeurs des coefficients de l'équation E-I on été proposées

	a	b	ref.
dérivés monosubstitués	-8,275	1,296	66
dérivés divers	-8,254	1,293	67
avec ortho NO_2	-9,516	"	"
avec ortho CH_3	-8,773	"	"

En appliquant ces valeurs au calcul du pK de l'ion ailinium , on obtiendrait :

9,87 (ref.51) ≤ pK phénol ≤ 10,00 (ref.65 à 67)

↓

pK ailinium

4,51 ..... ≤ calculé ≤ 4,68
4,51 (ref.64) ≤ observé ≤ 4,67 (re .51)

On peut remarquer ainsi , que l'écart entre la valeur calculée et la valeur expérimentale dépend beaucoup des déterminations même de pK.
Par conséquent , cette méthode de corrélation entre constantes d'équilibre acide-base , pour les réactions (F) et (C) :

$$^{-}OOC\text{-}T\text{-}OH \underset{}{\overset{(F)}{\rightleftharpoons}} {}^{-}OOC\text{-}T\text{-}O^{-} + H^{+}$$

$$^{-}OOC\text{-}T\text{-}NH_3^{+} \underset{}{\overset{(C)}{\rightleftharpoons}} {}^{-}OOC\text{-}T\text{-}NH_2 + H^{+}$$

pourra être utilisée , à condition de déterminer les coefficients expérimentaux a et b , qui seront les plus propres à décrire les dérivés étudiés car :

- le substituant COO^{-} qui intervient , dans les ionisations (F) et (C) , n'a pas encore été étudié dans une relation de ce type .
- la relation E-I n'a été mise en évidence que pour des dérivés du benzène , et sera étendue au système naphtalénique ,

Les constantes correspondant aux ionisations de naphtylamines et de naphtols diversement substitués sont rares , Seules les déterminations en solution dans l'eau sont disponibles , L'approxima-

tion de K_C sera donc faite uniquement dans ce milieu .

Les coefficients a et b ont été déterminés à partir des travaux de BRYSON et coll. (7,69) , BIGGS et ROBINSON (4) , CREAMER (37) , VANDENBELT (51) , et VIREY (38) , lorsque la gamme de substituants est assez étendue .

Faute de données suffisantes , ces paramètres ne peuvent être déterminés par une telle méthode pour toutes les positions de substitution du naphtalène . En raison de l'identité des valeurs de b pour les dérivés méta substitués , et du faible écart entre les valeurs de b correspondant aux positions méta et para en série benzénique , on suppose que la même valeur de b est applicable , avec une bonne approximation, à toutes les positions du cycle naphtalénique . On peut alors calculer le paramètre a qui correspond à chaque cas , à l'aide des mesures effectuées avec le substituant SO_3^- (38) .
Il n'existe malheureusement pas d'autre groupe pour lequel les constantes d'ionisation de naphtylamines et naphtols aient été déterminées dans toutes les positions de substitution ; mais le groupe SO_3^- est un groupe chargé , com COO^- , et son utilisation peut présenter deux avantages :

- Si le comportement de SO_3^- n'est pas différent de celui des groupes globalement neutres , dans les positions où on dispose de suffisamment de données pour déterminer a et b , on peut penser que COO^- doit également faire partie de la corrélation .
- Si on peut calculer les paramètres a lorsque le substituant SO_3^- est en ortho ou péri du centre réactif , cette valeur doit être utilisable dans le cas du groupe COO^- , à condition que les effets stériques (taille , empêchement de solvatation , empêchement de résonance) soient peut différents .

On peut alors écrire :

$$pK_C = a + b.pK \qquad \text{eq.2}$$

avec a et b donnés dans le tableau E-6 .

Les constantes d'acidité pK_H des acides hydroxy benzoïques et naphtoïques , ont été déterminées à 20°c , en solution aqueuse , par potentiométrie , et sont comparées avec les résulats de la littérature (Tableau E-7) .
En appliquant la relation 2 ci-dessus , on obtient la série des valeurs calculées de pK_C (Tableau E-8) .

IV - REACTION D :

L'analogie entre les groupes $-NH_2$ et $-OH$, mise en évidence par l'équation E-2 ne s'étend pas qu'aux pK des phénols et des ions anilinium . Les effets électroniques des deux groupes -bien que d'amplitudes un peu différentes- sont de même nature et du même type .

Tableau — E - 6

acide	$-COO^-$ en	a	b
benzoïque	-2	-6,82	1,13
	-3	-8,78	1,34
	-4	-8,38	1,31
naphtoïque - 1	-2	-9,80	1,20
	-3	-7,32	
	-4	-7,56	
	-5	-7,33	
	-6	-7,26	
	-7	-7,42	
	-8	-+0,34	
naphtoïque - 2	-1	-10,68	1,20
	-3	-9,62	
	-4	-7,36	
	-5	-7,31	
	-6	-7,31	
	-7	-7,34	
	-8	-7,60	

Tableau — E - 7

acide	$-COO^-$	PRESENT TRAVAIL	BRYSON (69)	VANDENBELT (51)	PAYAN (39)
benzoïque	-3	9,92	9,94	(9,74)	
	-4			9,31	
naphtoïque - 1	-3		9,78		
	-5	9,64			9,66
	-6	9,73			9,74
	-7	9,47			9,48
	-8	12,05			12,00
naphtoïque - 2	-3	11,57			
	-4		9,59		
	-5	9,51			9,50
	-6	9,90			
	-7	9,86			9,82
	-8	9,48			9,42

Tableau — E - 8

acide	amino	pK_c calculé
benzoïque	-3	4,53
	-4	(3,82)
naphtoïque - 1	-3	4,42
	-4	
	-5	4,30
	-6	4,43
	-7	3,96
	-8	4,06
naphtoïque - 2	-3	4,26
	-4	(4,15)
	-5	4,10
	-6	4,57
	-7	4,49
	-8	3,77

Ainsi , dans les mélanges eau-éthanol à 50 % utilisés par DEWAR et GRISDALE (16) et par WELLS et ADCOCK (12) , il existe une relation entre les pK des acides hydroxy naphtoïques et ceux des acides amino naphtoïques .
Une telle relation , lorsqu'elle est vérifiée ,signifie que la valeur de pK_{II} mesurée pour le dérivé aminé , est identique à pK_D. Dans de tels milieux , le taux de zwittérions doit donc être faible . Les points correspondant aux acides amino-8 naphtoïque-2 et amino-4 naphtoïque-1 se placent nettement en dehors de la corrélation , Cela peut être dû :

- à la présence de zwittérions dans l'acide amino-4 naphtoïque-1 ; la déformation du spectre dans des milieux de composition variée , montre qu'il n'en est rien .
- à des phénomènes de conjugaison particulière .

Pour toutes les autres positions , on obtient une relation linéaire entre pK_D et pK_H .

Par conséquent , si on pose , pour tous les milieux où nous travaillons :

$$p^S K_D = {}^S\alpha + p^S K_H \qquad \text{eq.4}$$

on établit une corrélation entre les équilibres (D) et (H) :

$$NH_2\text{-T-COOH} \underset{}{\overset{(D)}{\rightleftharpoons}} NH_2\text{-T-COO}^- + H^+$$

$$HO\text{-T-COOH} \overset{(H)}{\rightleftharpoons} HO\text{-T-COO}^- + H^+$$

La détermination préalable (70) des pK d'acides hydroxy benzoïques et naphtoïques , a permis de montrer que , dans les conditions expérimentales choisies , la quantité :

$$^S\Delta^E pK_H = p^S K_H - p^E K_H \qquad \text{eq.5}$$

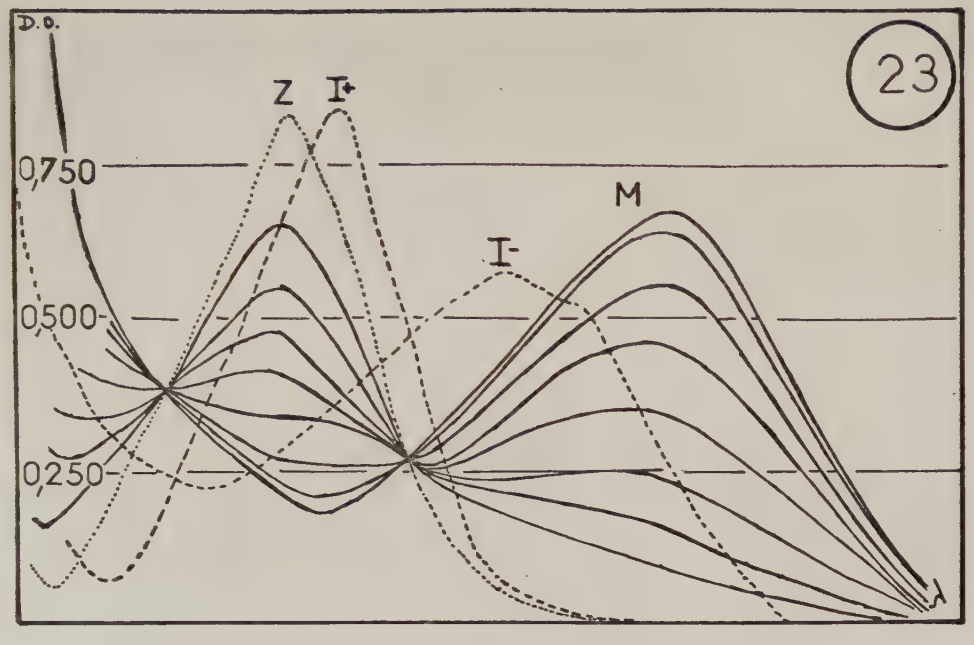
est :

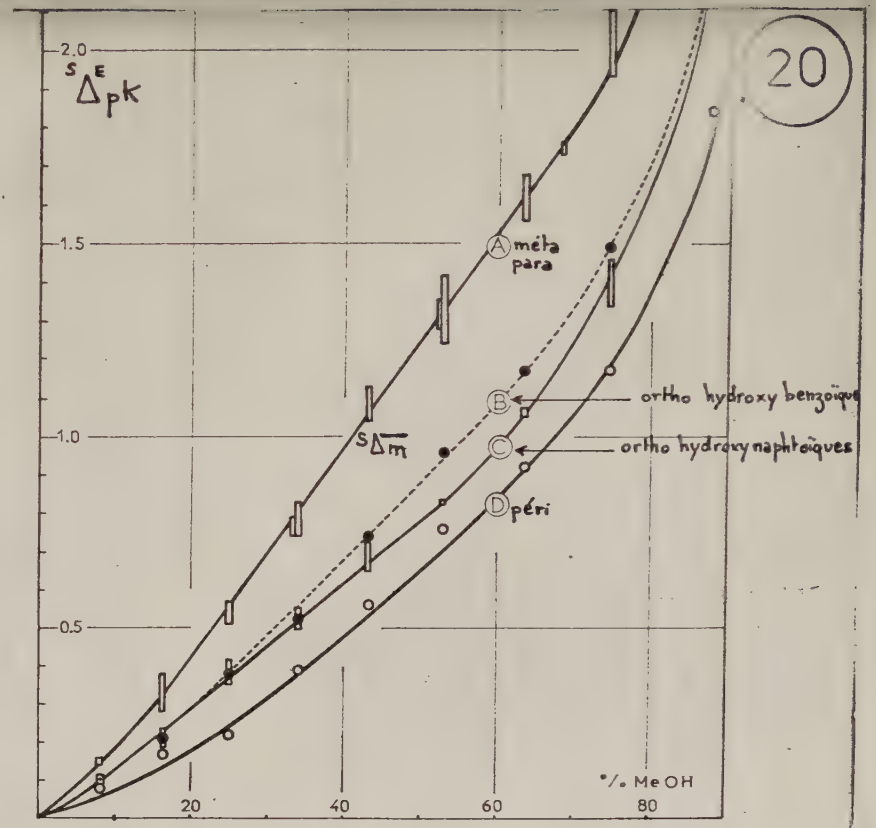
- indépendante de la position du groupe -OH sur la molécule (exception faite des positions ortho et péri) .
- peu dépendante de la nature du substituant . On a pu comparer les acides benzoïque , para toluique , para amino benzoïque , amino-4 naphtoïque-1 , et 11 acides hydroxy naphtoïques .
- dépendante exclusivement du milieu .

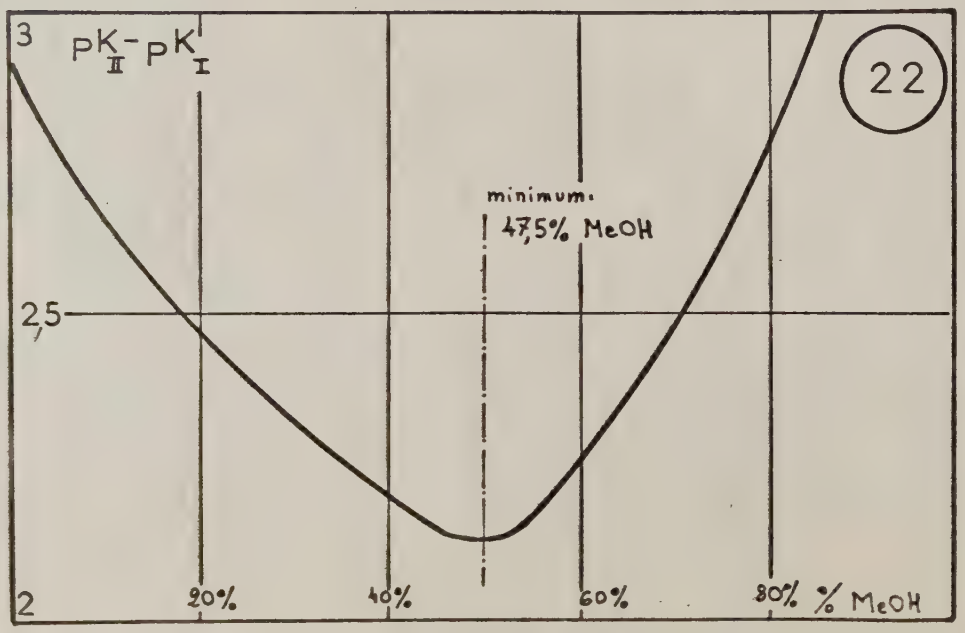
Les deux amino acides étudiés ci-dessus ne présentent qu'un taux de zwittérions très faible , les acidités sont suffisamment différentes de celles des acides benzoïques et naphtoïques , pour qu'on puisse considérer que , de façon significative , pour ces produits :

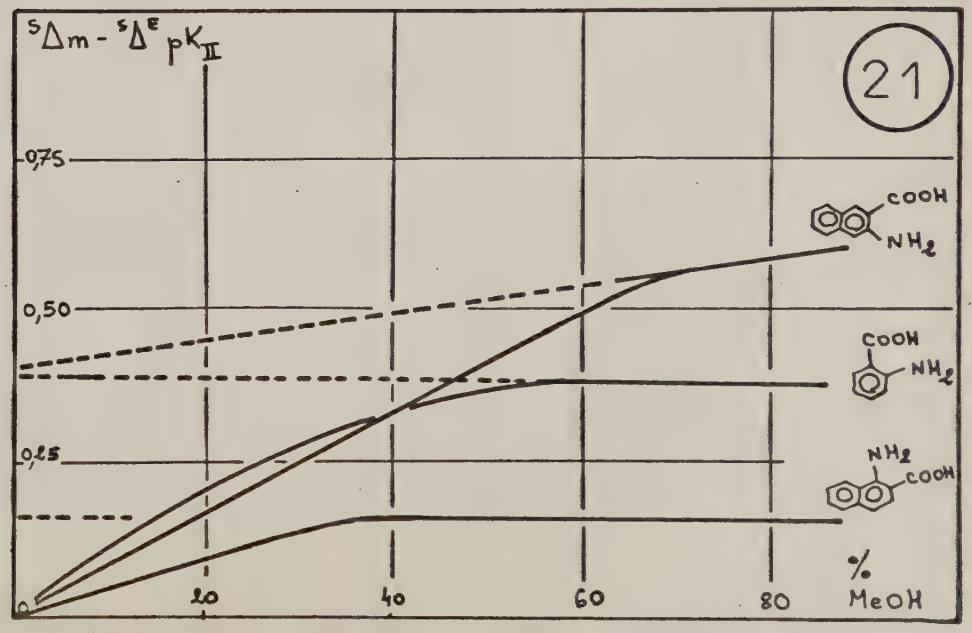
$$p^S K_D = p^S K_H + \text{constante}$$

Cette constatation nous permet de généraliser la relation proposée aux pK des autres amino acides , en faisant l'hypothèse que , quand on passe de l'eau au méthanol :


23
D.O.
Z
I+
I-
M
0,750
0,500
0,250
λ


20
$^{s}\Delta^{E}pk$
2.0
1.5
1.0
0.5
méta
para
ortho hydroxy benzoïque
ortho hydroxy naphtoïques
péri
$^{s}\Delta m$
% MeOH
20
40
60
80


22
3
$pK_{II} - pK_{I}$
minimum:
47,5% MeOH
2,5
2
20%
40%
60%
80%
% MeOH


21
$^{s}\Delta m - {}^{s}\Delta^{E} pK_{II}$
0,75
0,50
0,25
0
COOH
NH_2
20
40
60
80
%
MeOH

$$^{S}\Delta^{E}pK_{D} = {}^{S}\Delta^{E}pK_{H}$$

Cela revient à écrire que $^{S}\alpha - {}^{E}\alpha = 0$; c'est à dire que les courbes $pK_D = f(S)$ et $pK_H = f(S)$ sont équidistantes dans tous les milieux étudiés . Le tableau E-9 montre , qu'aux incertitudes expérimentales près , cette approximation est justifiée , dans le cas des dérivés de type méta et para .

La constante $p^{S}K_{II}$ peut être exprimée à partir de $p^{S}K_D$ et de $^{S}K_Z$. Par transformation de l'équation de définition du système S ,on obtient :

$$p^{S}K_{II} = p^{S}K_D + {}^{S}\delta \text{ , avec } {}^{S}\delta = \log(1 + {}^{S}K_Z)$$

ou

$$p^{S}K_{II} = p^{S}K_H + {}^{S}\alpha + {}^{S}\delta$$

1° Dérivés méta et para :

l'approximation , justifiée par les valeurs expérimentales , permet d'obtenir $p^{S}K_D$ de deux façons :

..... $p^{S}K_D$ peut être calculé par rapport à $p^{S}K_H$ du dérivé hydroxylé dans la même position :

Dès que le taux de zwittérions est inférieur à 5 % la quantité $^{S}\delta$ devient très petite devant $^{S}\alpha$. Pour les dérivés considérés , $^{S}\alpha$ peut alors être calculé .
On constate que ,dans les milieux riches en alcool, $^{S}\alpha \simeq$ constante , cela justifie en partie l'hypothèse faite

$$\alpha = \lim_{S \to \text{alcool pur}} (p^{S}K_{II} - p^{S}K_H)$$

eq. 6 $$p^{S}K_D = \alpha + p^{S}K_H$$

..... $p^{S}K_D$ peut être obtenu par rapport à une valeur moyenne de $^{S}\Delta^{E}pK_H$, notée $^{S}\Delta\overline{m}$, correspondant à tous les dérivés hydroxylés en position méta et para . Cette méthode permet de calculer $p^{S}K_D$, même lorsque le dérivé correspondant n'est pas disponible .

$$\begin{cases} p^{E}K_{II} - p^{E}K_H = {}^{E}\alpha + {}^{E}\delta \\ p^{S}K_{II} - p^{S}K_H = {}^{S}\alpha + {}^{S}\delta \end{cases} \qquad {}^{E}\delta = \log(1 + {}^{E}K_Z)$$

$$\longrightarrow {}^{S}\Delta^{E}pK_{II} - {}^{S}\Delta^{E}pK_H = {}^{S}\delta - {}^{E}\delta \text{ , si } {}^{E}\alpha = {}^{S}\alpha$$

de la même façon que précédemment , quand on tend vers l'alcool pur , $^{S}\delta \longrightarrow 0$. On aura donc :

$$^{E}\delta = \lim_{S \to \text{alcool pur}} ({}^{S}\Delta^{E}pK_H - {}^{S}\Delta^{E}pK_{II})$$

eq. 7 $$p^{S}K_D = p^{E}K_{II} - {}^{E}\delta + {}^{S}\Delta\overline{m}$$

Tableau E - 9 $10^2 . {}^S\Delta^E pK$

type d'acidité		acide	S1ΔE	S2ΔE	S3ΔE	S4ΔE	S5ΔE	S6ΔE	S7ΔE	S8ΔE	S9ΔE
pK_H	ortho	B -2	8	21	38	54	75	97	119	151	237
		N1-2	10	22	42	56	66	84	107	136	208
		N2-1	10	19	38	51	69	88	108	148	231
		N2-3	10	17	35	54	72	84	108	146	228
	péri	N1-8	9	17	22	40	57	77	94	119	187
	méta para	B -3	14	35	53	77	106	132	158	198	290
		B -4	15	35	52	75	105	125	163	213	296
		N1 5	16	30	51	78	105	138	165	201	286
		N1 6	15	28	52	80	112	134	169	195	283
		N1 7	14	34	54	80	114	141	163	205	287
		N2 5	15	38	56	84	108	141	170	206	292
		N2 6	15	37	57	78	112	137	164	199	288
		N2 7	15	38	57	81	113	142	164	200	282
		N2-8	16	37	51	77	114	138	166	206	292
pK_D	para	B -4	11	32	51	77	105	124	158	200	286
		N1-4	21	35	61	88	114	138	171	209	284
acide benzoïque (97)			13	32	54	79	102	129	160	197	
ac. paratoluique "			14	34	56	82	106	131	162	200	
${}^S\Delta\bar{m}$			*15*	*34*	*54*	*79*	*109*	*134*	*164*	*202*	*288*
ac. naphtoïque-1 (N1)			18	38	61	86	111	138	168	202	278
ac. naphtoïque-2 (N2)			19	38	59	82	104	128	154	194	272

Tableau E - 10 écarts de pK x10^2

		Eau	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9
$p^SK_{II} - p^SK_H$	B -3	74	62	45	37	30	17	13	13	8	12
	B -4	43	39	40	42	45	43	42	38	30	33
	N1-5	59	50	39	29	19	11	-1	2	-2	-1
	N1-6	68	56	46	30	20	11	13	18	12	10
${}^S\Delta^E pK_H - {}^S\Delta^E pK_{II}$	N1-3	12	28	46	56	67	73	80	78	79	
	N1-4	-6	-1	7	-9	-5	-4	-7	0	4	
	B2-4	3	5	9	16	21	20	26	25	24	

Tableau E - 11

		EAU	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	α
p^SK_D	B -3	4,22	4,36	4,57	4,75	4,99	5,28	5,54	5,80	6,20	7,12	0,12
	B -4	4,96	5,07	5,28	5,47	5,73	6,01	6,20	6,54	6,96	7,82	0,39
	N1-5	3,84	4,00	4,14	4,35	4,62	4,89	5,22	5,49	5,85	6,70	-0,01
	N1-6	3,99	4,14	4,27	4,51	4,79	5,11	5,33	5,58	5,94	6,80	0,12
												E_δ
	N1-3	3,73	3,88	4,07	4,27	4,52	4,82	5,13	5,37	5,75	6,61	0,79
	N1-4	4,84	5,05	5,19	5,45	5,72	5,98	6,22	6,55	6,93	7,68	0
	N2-4	4,24	4,39	4,58	4,78	5,03	5,33	5,58	5,88	6,26	7,12	0,25

N1 = acides naphtoïques-1 N2 = acides naphtoïques-2
B = acides benzoïques

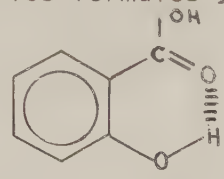
Les résultats obtenus à l'aide de ces méthodes sont présentés dans les tableaux E-10 et E-11 .

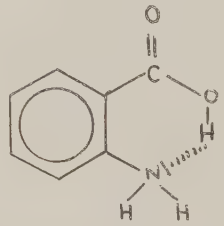
2° Dérivés orto :

La figure n° 20 montre que les acides substitués par le groupe -OH en ortho ne se comportent pas comme leurs isomères méta et para , quand la teneur en solvant organique varie .

Cela peut être interprêté en remarquant que la chélation implique un moindre changement de structure du complexe de solvatation lors de l'ionisation .
Il est possible que les acides substitués en position ortho par les groupes -OH ou $-NH_2$ ne puissent être comparés simplement .

La comparaison des acidités relatives , par rapport à l'acide benzoïque , montre que la liaison hydrogène ne peut se faire que suivant les formules I et II .

I 

II 

	La liaison hydrogène doit augmenter l'acidité par rapport à celle de l'acide benzoïque	acide benzoïque	La liaison hydrogène doit diminuer l'acidité par rapport à celle de l'acide benzoïque
$p^{E}K$	2,88	4,20	5,08
$p^{S6}K$	3,84	5,47	5,95

La déformation des spectres des acides ortho amino benzoïques et naphtoïques , quand le solvant s'enrichit en méthanol , montre que l'augmentation de pK , par rapport à celle de l'acide benzoïque , ne peut provenir de la formation d'une liaison hydrogène , comme dans la formule II ci-dessus . Cela signifie que cet écart est dû essentiellement à l'équilibre de tautomérie $M \rightleftharpoons Z$.

Nous supposerons que - puisque cette liaison H , si même elle existe , a une influence dont on peut tenir compte - le comportement des acides substitués en ortho par le groupe $-NH_2$ est décrit à peu près convenablement par ${}^{S}\Delta\bar{m}$.

Si on examine la quantité :

$$ {}^{S}\Delta^{E}pK_{II} - {}^{S}\Delta\bar{m} = ({}^{S}\alpha - {}^{E}\alpha) + ({}^{S}\delta - {}^{E}\delta) \qquad \text{eq. 8} $$

le calcul montre qu'elle ne tend pas nécessairement vers une limite. Cela signifie que ${}^{S}\alpha$ n'est pas constant pour les produits étudiés. Il est probable que cette variation est due aux effets de proximité des deux groupes .
Nous avons estimé que la variation de ${}^{S}\alpha$ dans les milieux riches en alcool (la présence de zwittérions étant exclue) était la même que dans les milieux riches en eau . Ce qui donne une valeur

de ${}^{E}\delta$ obtenue par extrapolation (Tableau E-12 et figure n° 21)

Tableau E-12

	$-\left[\left({}^{S}\alpha - {}^{E}\alpha\right) + \left({}^{S}\delta - {}^{E}\delta\right)\right]$			$p^{S}K_D$		
solvant	N2-1	N2-3	B-1	N2-1	N2-3	B-1
eau	0,03	0,05	0 08	4,82	4,44	4,70
S 1	0,03	0,05	0,08	4,97	4,62	4,85
S 2	0,08	0,14	0,20	5,16	4,80	5,04
S 3	0,13	0,21	0,25	5,34	4,99	5,24
S 4	0,19	0,28	0,30	5,55	5,22	5,49
S 5	0,20	0,42	0,40	5,85	5,44	5,79
S 6	0,12	0,50	0,46	6,18	5,58	6,04
S 7	0,12	0,55	0,41	6,48	5,96	6,34
S 8	0,13	0,62	0,36	6,85	6,27	6,72
S 9	0,11	0,61	0,38	7,73	7,14	7,58
${}^{E}\delta$	0,14	variable	0,40			

3° Dérivés péri :

Dans le cas de l'acide hydroxy-8 naphtoïque 1 , si on estime , là encore , que l'addition de méthanol perturbe peu les effets du groupe $-NH_2$ (il n'en est pas de même pour -OH ...Figure n° 20) il est possible de calculer pK_D , Cependant , la teneur élevée en zwittérions - observée sur la déformation des spectres quand le milieu s'enrichit en alcool - ne permet pas de trouver une zone où $pK_D \neq pK_{II}$.
Il faut faire une hypothèse de calcul supplémentaire ;

En considérant qu'au voisinage de $K_z = 1$, les courbes $pK_D = f(S)$ et $pK_A = f(S)$ sont sensiblement équidistantes , on peut écrire :

$$\frac{K_A}{K_D} \simeq \text{cste (donc indépendant de } K_z)$$

Le système fondamental S donne alors :

$$\frac{K_{II}}{K_I} = \frac{K_A}{K_D} \times \left[K_z + 2 + \frac{1}{K_z} \right]$$

$$\frac{K_{II}}{K_z\, K_I} = 1 - \frac{1}{K_z^2}$$

Le minimum de $pK_{II} - pK_I$ correspond à une valeur nulle de $\frac{\partial}{\partial K_z}\left(\frac{K_I}{K_{II}}\right)$, c'est à dire à $K_z = 1$.

La détermination expérimentale du minimum de $pK_{II} - pK_I$, dans le cas de l'acide amino-8 naphtoïque-1 , permet d'obtenir toutes les constantes dans le milieu correspondant :

% de méthanol en poids = 47,5 %	
$pK_I = 2,56$	$pK_A = pK_B = 2,86$
$pK_{II} = 4,71$	$pK_D = pK_C \doteq 4,41$

Figure n° 22

On obtient alors les valeurs de pK_D dans chaque milieu , en faisant la même hypothèse que pour les dérivés ortho .

milieu	Tableau E-13 pK_D	Tableau E-14 $pK_{II} - pK_I$
Eau	3,19	2,88
S 1	3,34	2,70
S 2	3,53	2,52
S 3	3,74	2,38
S 4	3,98	2,27
S 5	4,28	2,18
S 6	4,53	2,18
S 7	4,83	2,31
S 8	5,21	2,53
S 9	.	3,20

Une telle méthode ne doit être utilisée qu'avec précautions , et à condition de pouvoir comparer les résultats entre eux , en particulier avec ceux obtenus par une autre technique , car elle suppose :

- que la contribution des liaisons hydrogène entre $-NH_2$ et le groupe carboxylique , est faible devant les autres effets ,
- que K_A et K_D sont affectés de la même manière par le changement de solvant ,
- que la quantité $pK_{II} - pK_I$ varie suffisamment pour pouvoir déterminer avec assez de précision la position du minimum .

On peut noter qu'une telle méthode peut être considérée comme générale , pour étudier , en milieux mixtes , les équilibres de tautomérie . Avec les mêmes précautions , quant-à la validité des hypothèses de travail , elle a servi ultérieurement à la présente utilisation , à étudier les transformations de dérivés de la diphénylamine en milieux mixtes eau-DMSO ( ) .

V - DEPLACEMENT DE L'EQUILIBRE DE TAUTOMERIE Z :

Indépendamment de toute hypothèse extra-thermodynamique , nous proposons une méthode nouvelle , visant à estimer la constante d'équilibre K_Z dans des milieux variés , par détermination du rapport des activités des espèces Z et M dans chacun de ces solvants .

Dans un milieu déterminé , de p^SH compris entre p^SK_I et p^SK_{II}, les quatre espèces I+ , I- ; M , Z , existent simultanément . Le spectre d'absorption UV du dérivé étudié , à un tel p^SH , est en fait , le résultat de la superposition de quatre spectres correspondant à la contribution de chacune des espèces présentes dans la solution .

Les spectres des formes I+ et I- seules , sont facilement accessibles par variation du p^SH . Par contre , l'équilibre Z étant indépendant de (H+) , on n'aura pas les spectres de M et Z purs . Tout au plus , peut-on calculer le spectre de "X seul" par correction des valeurs expérimentales , en tenant compte des

absorptions propres au ions I+ et I- .
Le problème serait insoluble , si on ne pouvait pas déplacer l'équilibre Z . Comme le montrent les variations de K_A et K_B , l'augmentation de la teneur en méthanol dans le mélange , entraine une nette diminution de K_Z , donc du taux de zwittérions .

En supposant que le changement de solvant ne modifie pas les spectres d'absorption des diverses espèces pures , on aurait -pour diverses teneurs en alcool- un réseau de courbes correspondant à la figure n° 23 .

Le taux de zwittérions en milieux aqueux est presque toujours inférieur à 100% . X n'est donc jamais identique à Z . Au contraire , pour des teneurs en alcool suffisantes , il n'existe pratiquement plus de Z dans la forme intermédiaire . Dans ces conditions , X est assimilable à M .
Par conséquent , dans une zone de longueur d'onde convenable , le rapport Z/M peut être calculé dans chaque milieu .

En réalité , l'addition d'alcool modifie un peu les spectres d'absorption UV (vraissemblablement à cause de la modification de la solvatation des espèces) . Le calcul précédent ne pourra être conduit qu'en se plaçant dans des conditions telles que :

- les variations des spectres de I+ et I- avec la teneur en alcool soient connues ,
- le spectre de M ne varie pas , ou bien ne varie que très peu sur un nobre de milieux suffisant pour que sa loi de var ion puisse être estim ,
- le spectre de Z puisse être estimé . Le cas le plus favorable se présente lorsque ε_+ et ε_Z peuvent être considérés comme nuls .

Le taux de zwittérions peut ainsi être calculé directement . On en tire K_Z , ce qui permet d'obtenir les quatres constantes vraies

Un exemple de calcul complet sera donné au chapitre G dans le cas de l'acide amino-5 naphtoïque-1 dont l'évolution du spectre , en milieu tamponné ,de p^SH compris entre p^SK_I et p^SK_{II} , montre le passage de l'équilibre entre M et Z , à M seul .

Pour cet acide , à λ = 335 nm , l'effet de solvant sur X est insignifiant . On peut calculer K_Z en admettant que $d_\oplus = d_Z = 0,070$ ($c = 1,25.10^{-4}$ M) et que dz est indépendant du milieu à cette longueur d'onde .
En prenant $d_M = 0,620$ et $d_M - d_\oplus = 0,550$, on peut caculer le taux de zwittérions dans chaque milieu . (Tableau E-15)

Cette technique a été développée ultérieurement pour tous les amino acides étudiés dans le présent travail . Les valeurs de K_Z calculées sont présentées dans le tableau E-16 et correspondent à un taux de zwittérions donné au chapitre F (tableau F-1) .

Tableau E- 15

milieu	d_X	$d_M - d_X$	$t_{\%Z}$
Eau	0,202	0,418	76 %
S 1	0,245	0,375	68
S 2	0,300	0,320	58
S 3	0,387	0,233	42
S 4	0,494	0,126	23
S 5	0,600	0,020	3,5
S 6	0,625	.	.
S 7	0,622	.	.
S 8	0,613	.	.
S 9	0,616	.	.

Tableau E - 16

acide	λ de travail			valeurs de K_z					
		Eau	S 1	S 2	S 3	S 4	S 5	S 6	S 7
B -2	316	1,07	0,67	0,389	0,177	0,042	.	.	.
B -3	310	2,70	1,63	1,13	0,82	0,389	0,136	0,021	.
B -4	-	0,042	.	.	.	.	.	.	.
N1-3	375	4,00	2,85	1,70	0,755	0,389	0,177	0,053	.
N1-4	330	0,136	0,111	0,042	.	.	.	.	.
N1-5	335	3,16	2,12	1,38	0,725	0,300	0,042	.	.
N1-6	360	2,85	1,63	1,00	0,515	0,220	0,031	.	.
N1-8	275	!	32,4	19,0	[illegible]	[illegible]	[illegible]	0,82	0,177
N2-1	-	0,352	0,177	0,075	.	.	.	.	.
N2-3	335	1,50	1,04	0,695	0,470	0,266	0,124	.	.
N2-4	-	0,667	0,428	0,282	0,111	0,042	.	.	.

Chacune des méthodes qui viennent d'être exposées permet l'estimation d'une des constantes vraies appartenant au système S .

Avant de présenter globalement des valeurs définitives de ces constantes , il faut tester les valeurs données par chacune des techniques proposées , les unes par rapport aux autres .

C H A P I T R E F

page

COMPARAISON DES RESULTATS 85

I- COMPARAISON DES RESULTATS 85

1°) Précision 85

2°) Discussion de la validité des hypothèses 85

II- CRITIQUE DES METHODES 89

III- OBTENTION DES CONSTANTES VRAIES 90

CHAPITRE F : COMPARAISON DES RESULTATS

La comparaison critique des valeurs du taux de zwittérions dans chaque milieu , pour chaque produit , permet de déterminer , dans les meilleures conditions de précision , les constantes vraies relatives aux amino acides étudiés .

- COMPARAISON DES RESULTATS :

Le tableau F - I présente les pourcentages de zwittérions calculés dans chaque cas pour tous les produits étudiés ,
Les méthodes notées B , C , D , Z , correspondent respectivement à l'approximation des réactions B , C , D , Z .

L'examen de ce tableau permet de faire un certain nombre de remarques concernant les résultats et les approximations proposées.

1° Précision des résultats :

Les écarts les plus importants apparaissent lorsque le taux de zwittérions est inférieur à 30 % . Il ne faut pas oublier que la détermination de K_Z , par l'intermédiaire des constantes d'équilibre acide - base , est très imprécise dans ce domaine .

L'analyse des incertitudes liées aux déterminations expérimentales (en dehors de toute discussion de la validité des hypothèses de calcul proposées) montre sur les figures n° 24 et n° 25 , que , pour les conditions techniques choisies :

- Δ pK maximum estimé à 0,03 unité pK
- variation Δt sur le taux de zwittérions estimée à ± 8 % pour la méthode de déplacement de l'équilibre Z ,

la meilleure précision est obtenue , dans tous les cas , en combinant aux moins deux déterminations indépendantes .

Les incertitudes sont alors :

- méthode D ou B avec A ou C $\Delta t \leqslant \pm 14$ %
- méthode A,B,C, ou D avec Z $\Delta t \leqslant \pm 8$ %

2° Discussion de la validité des hypothèses :

Les écarts entre nos valeurs du taux de Zwittérions (t) - en tenant compte des remarques qui précèdent concernant la précision des mesures - données par les différentes méthodes , sont toujours très faibles . Tableau F-I :

Tableau F - I

acide	méthode	Eau	S 1	S 2	S 3	S 4	S 5	S 6	S 7	S 8
B -2	D	60	50	35	25	16	.			
	Z	52	40	28	15	4	.			
B -3	C	50								
	D	76	69	53	44	30	8	.		
	Z	73	62	53	45	28	12	2	.	.
B -4	C	7	.							
	D	6	.							
	Z	4	.							
N1-3	C	79								
	D	84	79	70	54	40	21	.		
	Z	80	74	63	43	28	15	5	.	.
N1-4	D	2	.							
	Z	12	10	4	.					
N1-5	B	75	72	60	49	26	12	3	.	
	C	73								
	D	75	70	61	49	35	20	.	.	
	Z	76	68	58	42	23	4	.	.	
N1-6	C	76								
	D	73	64	54	32	14	2	.		
	Z	74	62	50	34	18	3	.		
N1-8	D	96	95	91	87	80	61	38	18	7
	Z	100	97	95	90	74	61	45	15	5
N2-1	D	25	18	10	2	.				
	Z	26	15	7	.	.				
N2-3	D	63	55	46	37	27	17	2	.	
	Z	60	51	41	32	21	11	.		
N2-4	C	45								
	D	43	35	30	26	15	6	.		
	Z	40	30	22	18	10	4	.		

B = acides benzoïques N1 = acides naphtoïques-1
N2 = acides naphtoïques-2

Les déviations les plus notables ne sont pas significatives . Ainsi , dans le cas de l'acide anthranilique en solution aqueuse, la différence de 8 % entre les résultats des méthodes D et Z , ne peut être attribuée avec certitude à l'existence d'une liaison hydrogène entre les deux groupes,car les autres dérivés ortho (acides amino naphtoïques) ne révèlent pas d'écart analogue . De même , il apparait que les résultats obtenus dans le cas de l'acide amino-8 naphtoïque-1 sont concordants , quelle que soit la méthode employée .

L'examen du tableau F-2 , où sont comparés nos résultats avec ceux qui peuvent être trouvés dans la littérature permet de

Tableau F - 2 Taux de zwittérions en solution aqueuse à 20°

méthode	acides benzoïques amino -			N-1 amino -	N-2 amino -	origine	ref.
	-2	-3	-4	-3	-4		
et Z D	*54*	*78*	*4*	*83*	*44*	*PRESENT TRAVAIL*	
A			8			CHRISTENSEN	29
A	9	60	1			CHRISTENSEN	29
B	5	50	2			" "	29
B	43	69	9			CHRISTENSEN	29
		71	14			" "	29
	17	70	11			COHN - EDSALL	3
		66	9			WILLI - MEIER	100
		67		83	36	BRYSON	6
		73		86	48	SERJEANT	40
			4			ROBINSON-BIGGS	4
			12			" " "	4
	34		17			SCHMIDT (10°)	43
	[illegible]		53			SCHMIDT (25°)	43
	48					STROH	110
	41	78	13			DEVOTO	20
LFER	50			10		THIROT	11
	40					LEGGATTE - DUNN	35

faire un certain nombre de remarques :

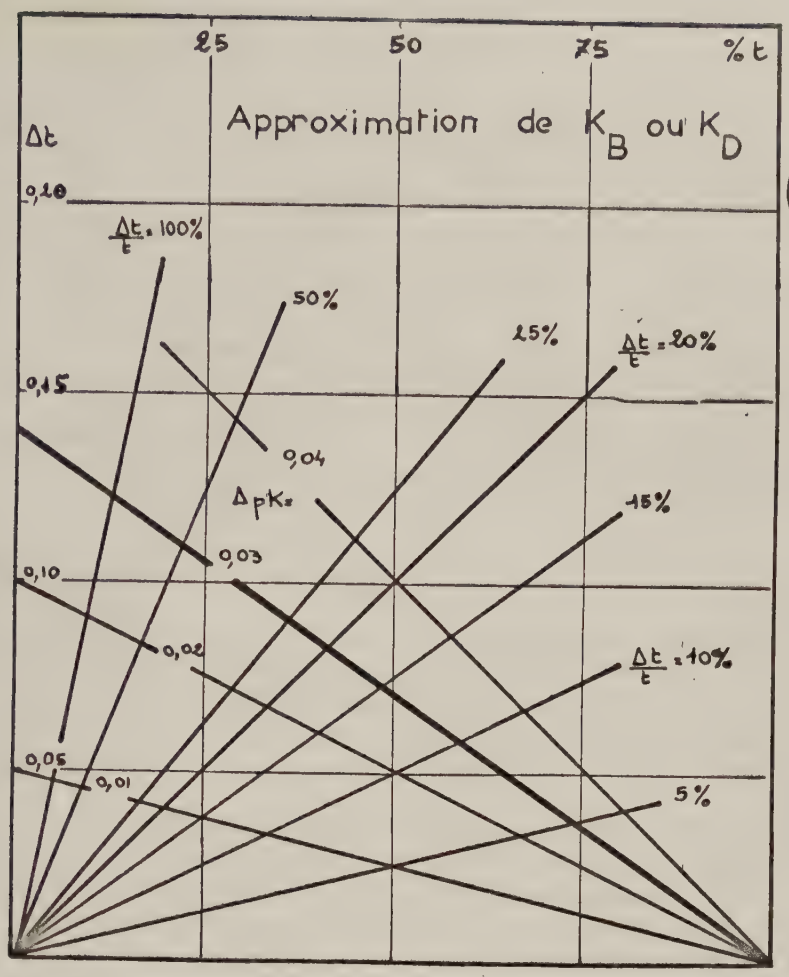
..... Les valeurs du taux de zwittérions proposées dans ce travail , pour les acides aminobenzoïques , sont tout à fait en accord avec celles qui peuvent être déduites des travaux de BRYSON et MATTHEWS (6) , après application de la correction proposée par SERJEANT (40) , lorsque les valeurs de K_Z sont disponibles . C'est le cas des dérivés substitués en position méta .

..... Les valeurs du taux de zwittérions proposées dans la littérature pour l'acide anthranilique , sont très diverses. Elles varient de 5 à 66 % . Cette grande dispersion est due à la variété des hypothèses faites :

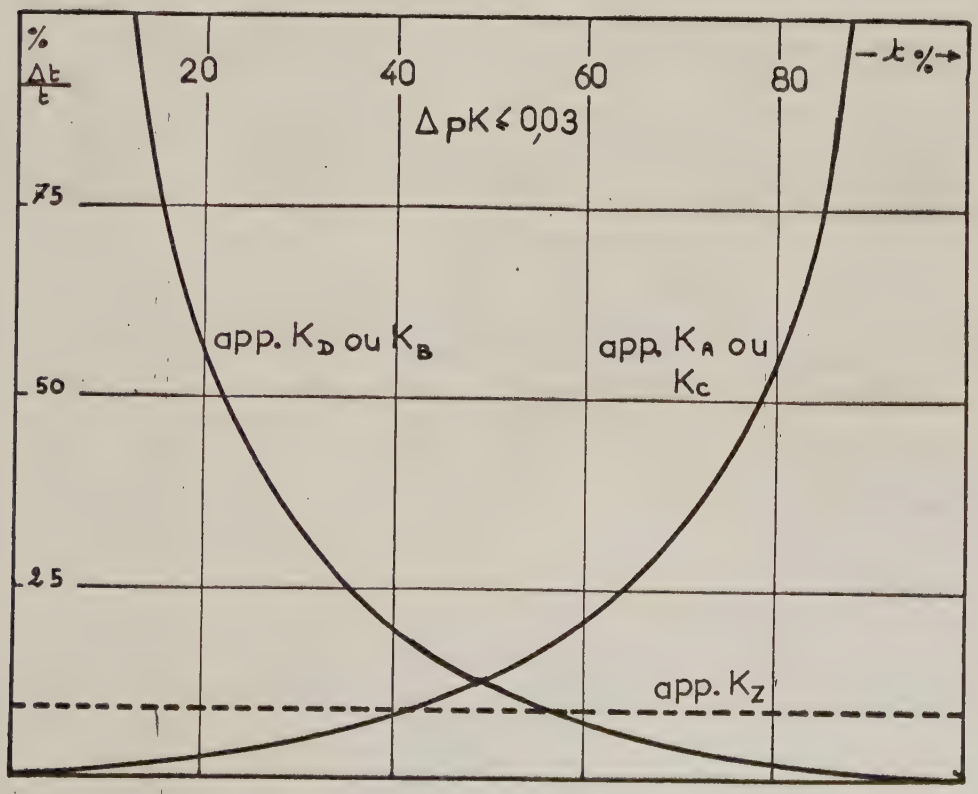
- L'approximation de la réaction B est difficilement justifiable , car -COOH et $-COOCH_3$ ne peuvent - en ortho - être considérés comme des groupes strictement équivalents , ne serait-ce que du seul point de vue stérique . Les mesures de SCHMIDT et coll. (43) ne sont pas utilisées, car l'expérience montre que K_Z diminue avec l'élévation de température , contrairement à ce qu'écrivent ces auteurs .

- Les déterminations calorimétriques et potentiométriques de CHRISTENSEN et coll. (29) font intervenir trop d'approximations , pour pouvoir conduire à des valeurs sûres de t .

- La valeur obtenue dans ce travail : 54 % dans l'eau à 20° est comparable à celle de DEVOTO (20) obtenue par des mesures de constante


Approximation de K_B ou K_D
Δt
0,20
0,15
0,10
0,05
25
50
75
% t
$\frac{\Delta t}{t}$ = 100%
50%
25%
$\frac{\Delta t}{t}$ = 20%
15%
$\frac{\Delta t}{t}$ = 10%
5%
0,04
ΔpK =
0,03
0,02
0,01

24


% $\frac{\Delta t}{t}$
20
40
60
80
— t % →
ΔpK ≤ 0,03
75
50
25
app. K_D ou K_B
app. K_A ou K_C
app. K_Z

25

diélectrique , à celles de THIROT (11,15) calculées sur la base des relations d'enthalpie libre , et à celle de LEGGATTE et DUNN (35) résultant de la mesure des pK d'acides anthraniliques substitués en -4 et -5 .

..... La valeur proposée pour l'acide paraamino benzoïque (4 %) est en bon accord -compte tenu de l'imprécision des mesures dans cette zone- avec les données bibliographiques en écartant , là encore , les valeurs de SCHMIDT , pour les mêmes raisons que précédemment . L'analyse de la déformation du spectre par addition de méthanol , montre qu'il ne peut absolument pas exister plus de 10 % de zwittérions à 20°dans l'eau (SCHMIDT donne 53 % à 20°) .

II - CRITIQUE DES METHODES :

La comparaison des résultats montre que les valeurs du taux de zwittérions obtenues par chacune des méthodes proposées ,*sont tout à fait concordante ; ce qui justifie les approximations que nous avons faites , sinon individuellement , au moins globalement* .

Le tableau F-3 permet de classer les avantages , les inconvénients qui résultent de l'emploi de chacune de ces techniques , et peut donc servir de base de référence pour le choix d'une ou plusieurs méthodes de résolution du problème posé par l'équilibre de tautomérie de composés semblables à ceux que nous avons étudiés ici .

Tableau F - 3

méthode	utilisation	inconvénients	avantages
A	utilisation difficile (une seule mention dans la littérature	préparation délicate des composés comportement des substituants $-NH_3^+$ et $-NMe_3^+$ variable	peut être utilisée dans un seul milieu (l'eau par exemple)
B	utilisation très fréquente	manque de précision dans le cas de dérivés substitués en positions voisines	préparation facile des composés, bonne analogie de comportement entre les deux groupes -COOH et -COOMe, peut être utilisée dans un seul milieu
C	méthode nouvelle	nécessité d'établir une corrélation préalable aussi précise que possible entre pK de phénols et d'amoniums en nombre important	bonne analogie entre les acidités des phénols et celles des amoniums , même pour des substituants chargés, peut être utilisée dans un seul milieu

méthode	utilisation	inconvénients	avantages
D	méthode nouvelle	nécessité d'étudier les variations de pK en millieu mixte manque de précision pour les dérivés substitués en positions voisines	l'utilisation de milieux mixtes donne des renseignements importants les dérivés hydroxylés sont souvent obtenus plus facilement que leurs homologues aminés
Z	méthode nouvelle	difficultés uniquement de nature expérimentales	méthode tès générale l'utilisation de solvants variés est possible à condition de pouvoir tenir compte des "effets de solvant" sur les bandes d'absorption UV .

III - OBTENTION DES CONSTANTES VRAIES :

Les valeurs de K_Z étant ainsi établies et justifiées , il est possible d'obtenir les constantes vraies à force ionique nulle à 20° dans tous les milieux mixtes eau-méthanol . Ces résultats ont été reportés dans les tableaux F-4 à F-8 , après lissage des coubes pK = f(S) , et lecture pour des teneurs en méthanol croissant de 10 en 10 % en masse .

Tableau F - 4

pK_A ±0,03	% de Méthanol en masse							
	0	10	20	30	40	50	60	70
B -2	2,37	2,51	2,63	2,79	.			
B -3	3,21	3,39	3,56	3,76	3,98	4,25	.	
B -4	3,57	.						
N1 -3	2,63	2,80	2,99	3,21	3,43	3,64	.	
N1 -4	3,0	.						
N1 -5	2,93	3,04	3,19	3,40	3,64	3,92	.	
N1 -6	3,03	3,22	3,47	3,75	4,08	.		
N1 -8	1,70	1,93	2,17	2,41	2,65	2,91	3,25	3,65
N2 -1	1,58	1,85	2,20	.				
N2 -3	2,62	2,72	2,84	2,99	3,20	3,45	.	
N2 -4	3,28	3,38	3,53	3,73	3,96	.		
acides benzoïques (B) , naphtoïques-1 (N1) et -2 (N2)								

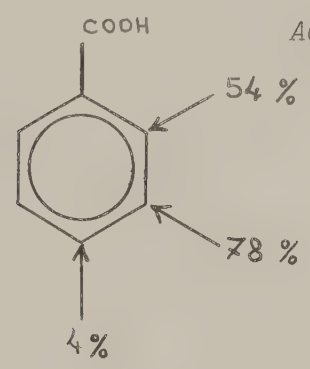
	acidité	acide	Eau	% de Méthanol en masse							
				10	20	30	40	50	60	70	80
Tableau F - 5	pK_B	B -2	2,43	2,34	2,20	2,02	1,85	1,69	1,57	1,52	1,55
		B -3	3,68	3,63	3,56	3,47	3,36	3,26	3,16	3,13	3,18
		B -4	2,42	2,38	2,30	2,21	2,09		1,85	1,81	1,90
		N1-3	3,25	3,22	3,17	3,09	2,99	2,86	2,76	2,76	2,82
		N1-4	2,05	1,99	1,89	1,78	1,64	1,50	1,38	1,36	1,44
		N1-5	3,41	3,36	3,28	3,19	3,05	2,87	2,74	2,73	2,85
		N1-6	3,45	3,41	3,35	3,28	3,22	3,13	3,04	2,97	3,01
		N1-8	3,28	3,24	3,16	3,06	2,94	2,83	2,73	2,72	2,92
		N2-1	1,15	1,05	0,94	0,80	0,67	0,53	0,42	0,40	0,65
		N2-3	2,80	2,76	2,69	2,60	2,48	2,36	2,26	2,23	2,33
		N2-4	3,15	3,09	3,01	2,91	2,77	2,60	2,47	2,43	2,51
Tableau F - 6	pK_C	B -2	4,83	4,80	4,74	4,66	.				
		B -3	4,70	4,70	4,67	4,64	4,61	4,55	.		
		B -4	3,78	.							
		N1-3	4,42	4,40	4,36	4,32	4,27	4,21	.		
		N1-4	3,8	.							
		N1-5	4,33	4,32	4,31	4,30	4,24	4,10	.		
		N1-6	4,40	4,36	4,29	4,19	4,06	.			
		N1-8	4,55	4,5[illegible]	4,5[illegible]	4[illegible]	4[illegible]	4[illegible]	4,27	4,00	.
		N2-1	4,27	4,25	4,23	.					
		N2-3	4,64	4,67	4,72	4,75	4,13	(3,88)	.		
		N2-4	4,11	4,14	4,16	4,11	4,01	.			
Tableau F - 7	pK_D	B -2	4,77	4,95	5,16	5,42	5,[illegible]	5,96	6,22	6,55	7,03
		B -3	4,24	4,44	4,66	4,90	5,18	5,45	5,72	6,02	6,50
		B -4	4,93	5,11	5,35	5,60	5,87	6,14	6,43	6,80	7,34
		N1-3	3,80	3,95	4,20	4,44	4,70	4,97	5,25	5,53	6,04
		N1-4	4,81	5,03	5,30	5,58	5,86	6,15	6,44	6,75	7,18
		N1-5	3,82	4,02	4,23	4,52	4,81	5,11	5,41	5,71	6,14
		N1-6	3,98	4,15	4,40	4,67	4,95	5,24	5,53	5,82	6,22
		N1-8	2,96	3,23	3,54	3,85	4,14	4,44	4,74	5,05	5,51
		N2-1	4,82	5,02	5,24	5,49	5,75	6,06	6,39	6,70	7,12
		N2-3	4,48	4,64	4,88	5,13	5,37	5,62	5,87	6,14	6,55
		N2-4	4,24	4,40	4,67	4,95	5,22	5,50	5,78	6,09	6,57
Tableau F - 8	*Taux de zwittérions en %*	B -2	54	40	26	13	5	.			
		B -3	78	68	52	35	20	9	2	.	
		B -4	4	.							
		N1-3	83	75	60	43	26	14	4	.	
		N1-4	6	.							
		N1-5	76	66	50	35	19	7	2	.	
		N1-6	73	60	43	27	11	3	.		
		N1-8	98	96	91	81	64	45	25	11	(.)
		N2-1	22	13	5	.					
		N2-3	62	50	39	27	16	5	.		
		N2-4	44	33	23	13	5	.			

acides amino benzoïques (B) et naphtoïques-1 (N1) et -2 (N2)

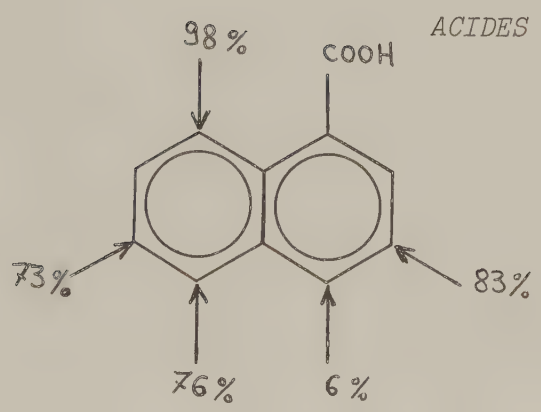
Les constantes vraies de ces tableaux permettent de construire les diagrammes pK = f(S) , mettant en évidence tous les équilibres entre les formes I+ , I- ; M , Z , dans l'eau et divers milieux mixtes eau-méthanol à 20° .

Les figures n° 26 à 29 page 93 montrent les exemples les plus caractéristiques .

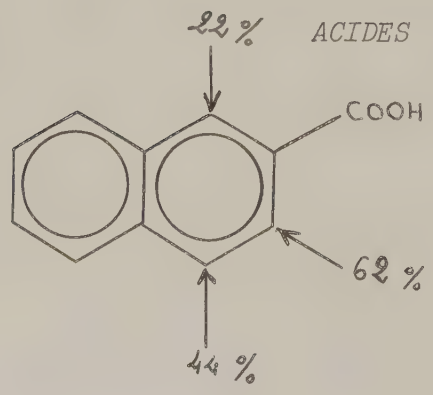
En solution aqueuse , à 20°c , le taux de zwittérions , dans le mélange X , pour chacun des produits étudiés au cours de ce travail , est donné ci-dessous :



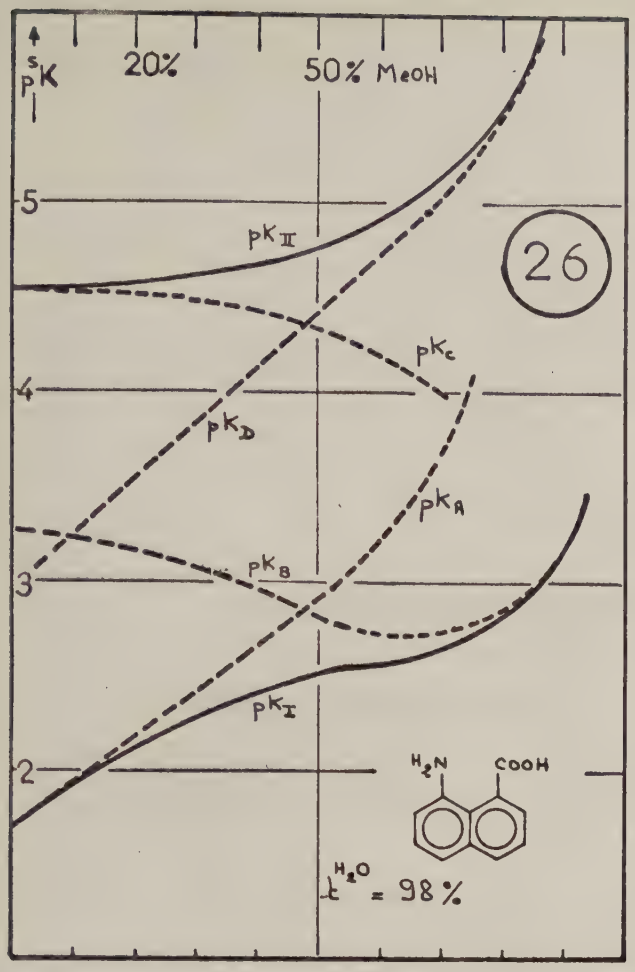
ACIDES AMINO BENZOIQUES

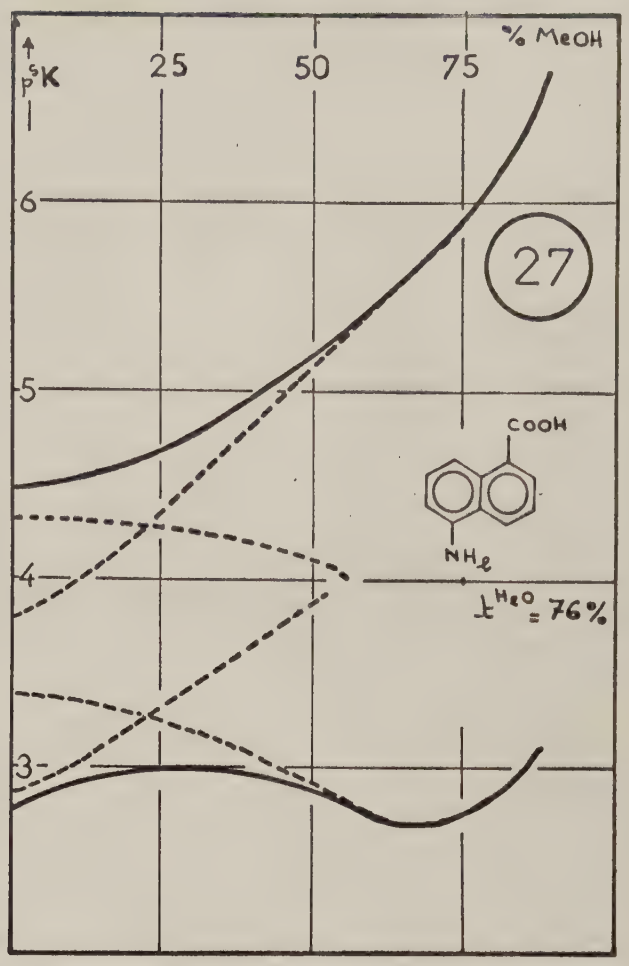


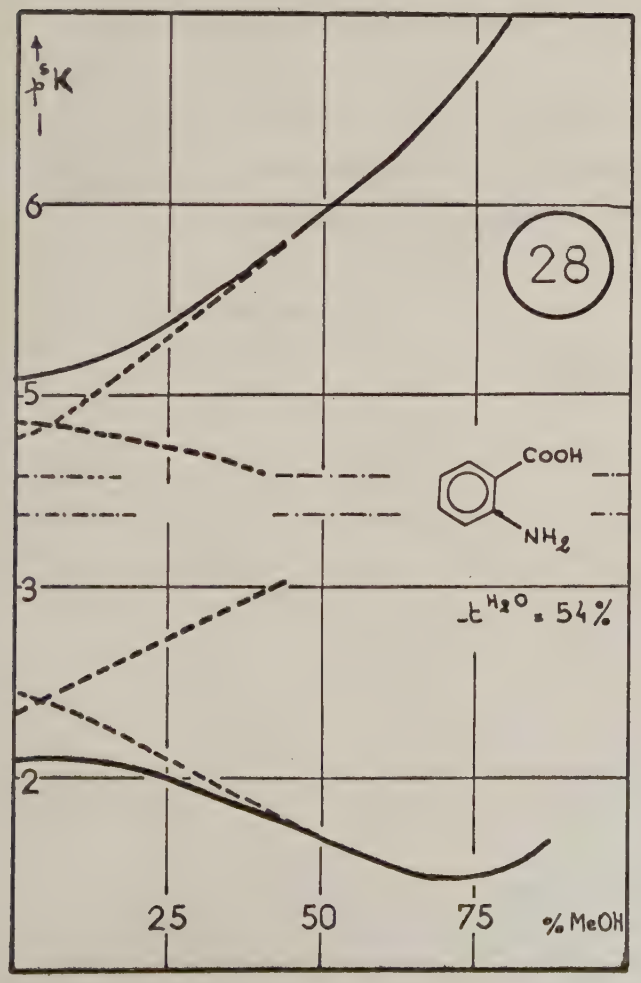
ACIDES AMINO NAPHTOIQUES-I

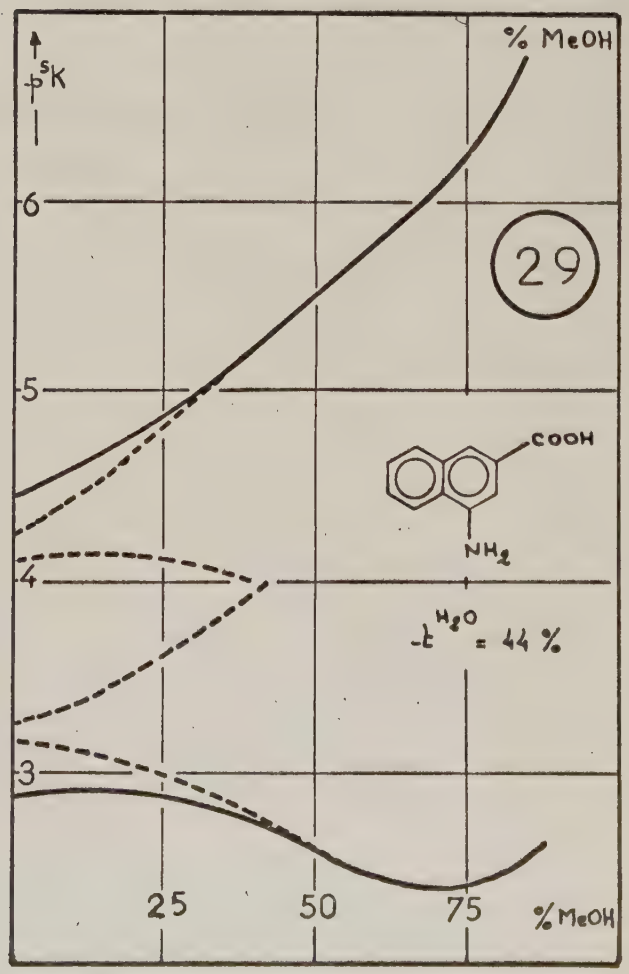


ACIDES AMINO NAPHTOIQUES-2


pSK
20%
50% MeOH
5
4
3
2
pKII
pKC
pKD
pKA
pKB
pKI
H2N
COOH
tH2O = 98%
26


pSK
25
50
75
% MeOH
6
5
4
3
COOH
NH2
tH2O = 76%
27


pSK
6
5
3
2
COOH
NH2
tH2O = 54%
25
50
75
% MeOH
28


pSK
% MeOH
6
5
4
3
COOH
NH2
tH2O = 44%
25
50
75
% MeOH
29

C H A P I T R E G

page

MODIFICATIONS DE L'EQUILIBRE DE TAUTOMERIE Z 94

I- EFFETS DE FORCE IONIQUE 94

II- EFFET DE SOLVANT 95

1°) Conditions d'étude 95
2°) Obtention du spectre de Z pur 96

III- EFFET DE TEMPERATURE 101

1°) Calcul du taux de Z à des températures variées 106
2°) Détermination des constantes vraies 109
3°) Obtention du spectre de Z pur 110

IV- CONCLUSION 115

CHAPITRE G : MODIFICATIONS DE L'EQUILIBRE DE TAUTOMERIE (Z)

Nous disposons maintenant , des constantes vraies d'équilibre acide-base des acides amino benzoïques et naphtoïques . Les structures en solution aqueuse à 20° sont précisées .

La conformation d'un amino acide , en solution , résulte de la combinaison de deux types de facteurs :

- facteurs structuraux , liés aux positions relatives des deux groupes $-NH_2$ et -COOH dans la molécule ,
- facteurs externes , tenant compte essentiellement de la plus ou moins grande stabilisation, des espèces en présence,par les solvants .

L'étude des facteurs structuraux fait l'objet de la troisième partie de ce travail (analyse et traitement quantitatif des effets de substituants et de solvants sur les équilibres acide-base .

Ce chapitre traite particulièrement de l'utilisation des facteurs externes pour déplacer l'équilibre de tautomérie Z d'un amino acide .

Les constantes d'équilibre sont reliées aux potentiels chimiques des diverses éspèces en présence dans la solution . Les variables principales qui affectent ce potentiel , sont :

- *la force ionique*
- *le solvant*
- *la température*

Nous envisagerons successivement l'influence de ces paramètres sur la formation des zwittérions .

I - EFFETS DE FORCE IONIQUE :

On trouve dans la littérature (3,55 à 59) , des mesures montrant que , pour les acides aminés , le coefficient d'activité γ_Z du zwittérion est très voisin de celui de la molécule γ_M ,jusqu'à des forces ioniques assez élevées (0,5 M) .

Nous donnons ici un exemple de vérification , dans le cas de l'acide amino-5 naphtoïque-1 , en solution dans le milieu S3 , pour des forces ioniques comprises entre 0,001 M et 0,5 M . La figure n° 35b montre que la variation de pK_I est inférieure à 0,05 unité pK (c'est à dire une variation relative de 2 %) . Cela signifie que les variations relatives de γ_Z et γ_M sont

du même ordre de grandeur.
L'approximation $\gamma_Z \simeq \gamma_M$ est donc largement justifiée dans les milieux utilisés.
Les variations de pK_{II} sont également extrèmement faibles , et conduisent à la même conclusion .

Dans ces limites , on ne peut donc pas modifier , de façon notable , l'équilibre Z par effet de force ionique .

II - EFFET DE SOLVANT :

L'utilisation de solvants mixtes de composition variable , permet de modifier , de façon très importante , l'équilibre de tautomérie Z .

L'évolution du taux de zwittérions , lorsqu'on passe de l'eau au méthanol , est représentée par la figure n° 30 .

Le remplacement de Z par M , lorsqu'on utilise des mélanges solvants de teneur croissante en méthanol , a déjà été illustré , lors de l'estimation du taux de zwittérions dans le mélange X (chapitre E) . Une technique semblable peut également être employée pour obtenir , par le calcul , le spectre correspondant à chacune des formes pures en solution .

1° Conditions d'étude :

En milieu tamponné , de p^SH compris entre p^SK_I et p^SK_{II} , le spectre de la forme X est sensible à la teneur en méthanol dans le solvant . La figure n° 31 montre le passage de l'équilibre entre M et Z , à la forme M seule , lorsque le milieu mixte s'enrichit eb alcool .

Bien entendu , dans le mélange étudié coexistent , le plus souvent , les quatres espèces I+ , I- , M et Z . Il faut donc , dans un premier temps , obtenir le spectre de X seul avant d'étudier sa déformation .

Le p^SH de la solution étant fixé , p^SK_I et p^SK_{II} étant connus , il est aisé de calculer les teneurs en I+ , I- , X dans le mélange . (Tableau G-1) .

Tableau G - 1

milieu	% I+	% I-	% X
Eau	10,3	13,2	76,5
S 2	11,8	13,1	75,1
S 3	12,0	12,0	76,0
S 4	8,3	12,3	79,4
S 5	9,3	7,7	83,0
S 6	7,1	5,4	87,5
S 7	3,5	5,5	91,0
S 8	2,5	4,4	94,1
S 9	1,0	3,0	96,0

répartition des différentes espèces correspondant aux solutions tampons utilisées .

La connaissance des absorptions propres des ions I+ et I- , notées $d_\oplus$ et $d_\ominus$, dans tous les milieux , représentées sur la figure n° 32 , permet de calculer l' absorption de X seul ,

car dx est donné par la relation :

$$dx = \frac{d\ \text{observé} - d\oplus_{x\%}\ I+ - d\ominus_{x\%}\ I-}{\%\ X}$$

Le calcul point par point , de 5 en 5 nm entre 270 et 370 nm , du spectre UV de la forme X seule , permet de tracer la figure n° 33 , où sont représentées les variations d'absorption du mélange M + Z , de composition variable , lorsque la teneur en méthanol augmente dans le milieu solvant .

2° Obtention du spectre de Z pur :

La figure n° 33 montre qu'à 335 nm , le spectre de X seul est pratiquement insensible à la teneur du mélange en méthanol , dès que celle ci est supérieure à 55 % en masse . On peut estimer que dans ces condition , seul M existe , et ne subit pas d'effet de solvant . L'affaiblissement de la bande l'absorption , quand on examine les milieux de plus en plus riches en eau , doit être attribué au remplacement progressif de M par Z .

Si on fait l'hypothèse que Z absorbe comme I⊕ , à cette longueur d'onde , on peut calculer la teneur en zwittérions dans chaque milieu (C'est ce que nous avons fait au chapitre E) .

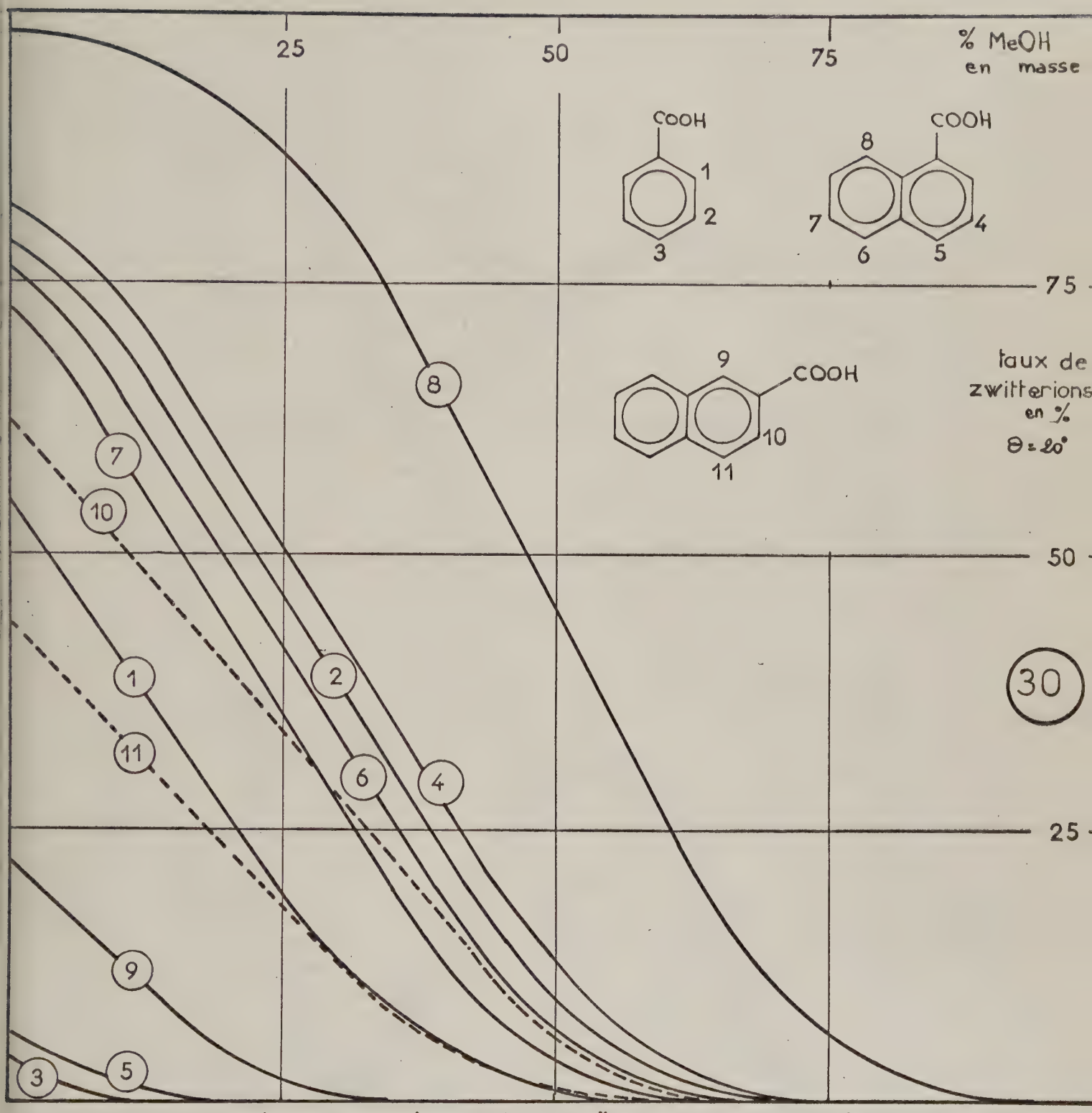
Il est difficile de faire ce calcul à toute longueur d'onde , car le spectre d'absorption de M pur , entre 55 et 100 % de méthanol n'est pas invariant . En estimant , cependant , que les déplacements des bandes d'absorption sont faibles , pour des teneurs inférieures à 50 % de méthanol , on peut considérer que le spectre de X dans le milieu S6 représente assez bien le spectre de M dans tous les milieux plus riches en eau - en sachant très bien qu'une telle approximation ne peut conduire qu'à un résultat approché - .

Il est alors possible de calculer le spectre de Z pur .

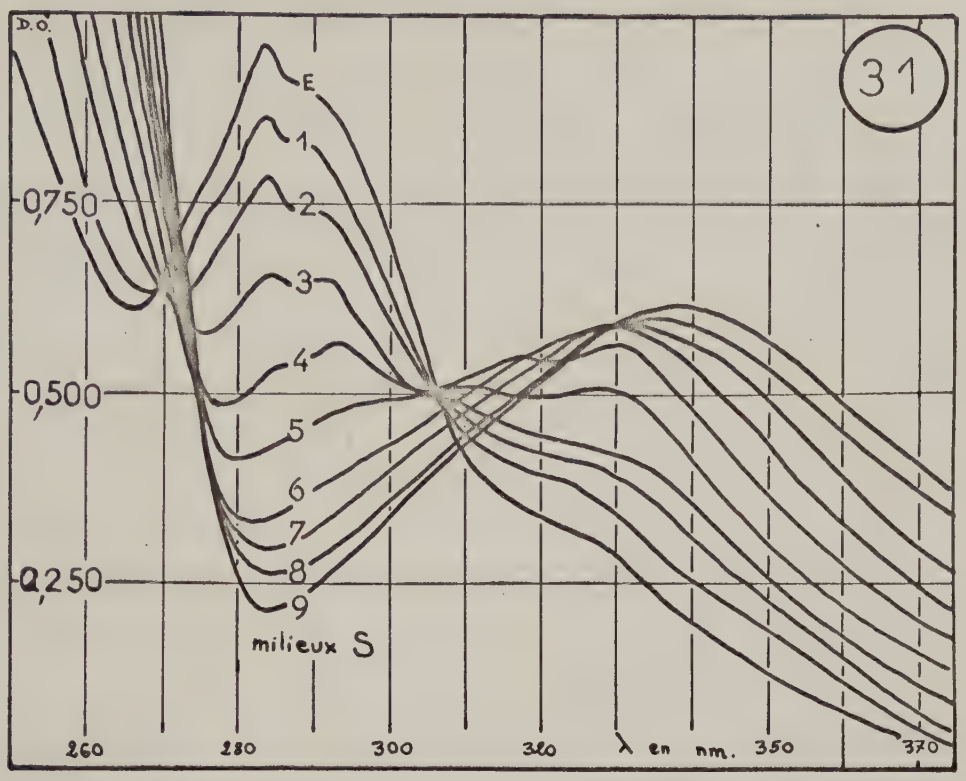
Ce calcul a été fait pour les milieux S0 (Eau) à S3 , où la teneur en zwittérions est importante , et voisine de 50 % .

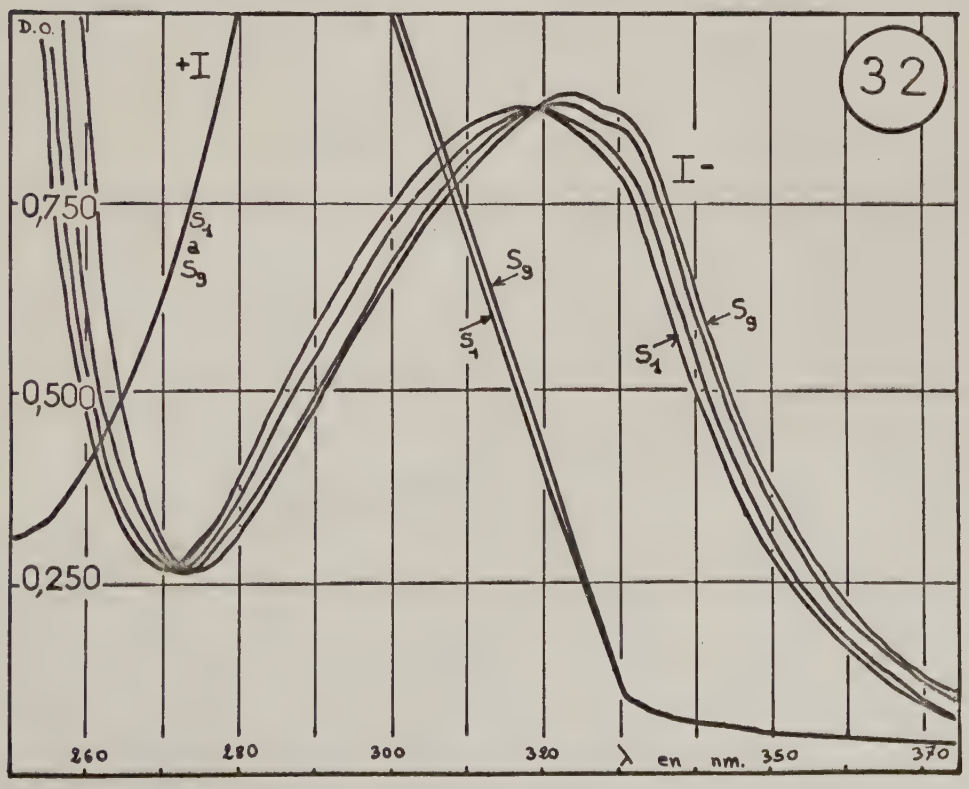
Le tableau G-2 donne un exemple de ce calcul , à partir des valeurs observées de la densité optique de l'acide amino-5 naphtotique-1 en solution dans le milieu S1 . Les pourcentages de chacune des formes présentes dans le mélange sont tirés du tableau G-1 .

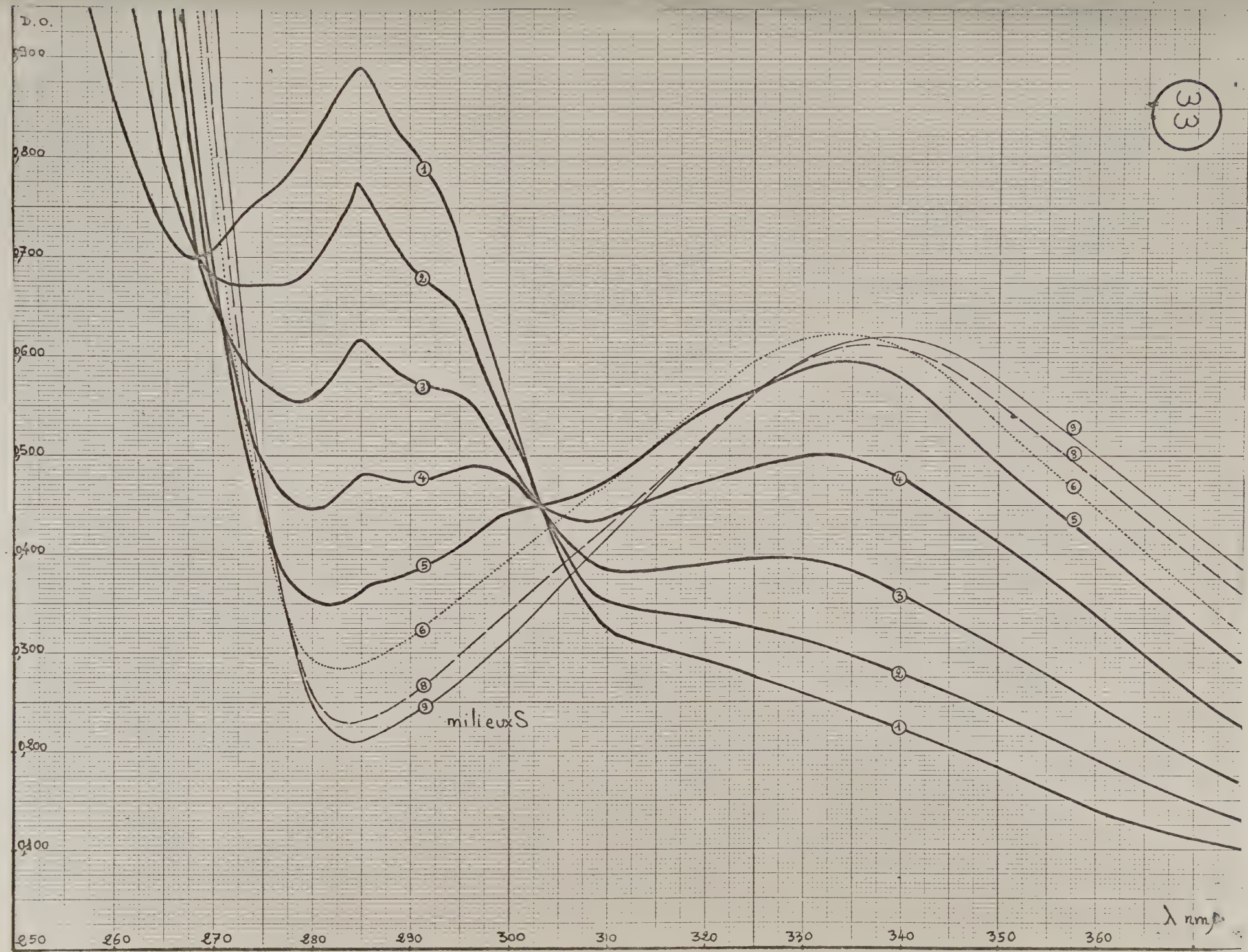
Les résultats obtenus , dans chacun de ces quatre milieux sont concordants , et montrent que le spectre de Z , comme celui de I⊕ , est pratiquement insensible à l'effet de milieu . On peut donc représenter sur la même figure (n° 34) les spectres d'absorption des quatre espèces I⊕ , I⊖ , M , Z , ramenés à une solution aqueuse , alors que ni M , ni Z ne peuvent être obtenus seuls dans un tel milieu , et que Z ne peut pas non plus être obtenus seul à cette température .



acides amino benzoïques et naphtoïques


31
D.O.
0,750
0,500
0,250
E
1
2
3
4
5
6
7
8
9
milieux S
260
280
300
320
λ en nm.
350
370


32
D.O.
0,750
0,500
0,250
+I
I-
S1 a Sg
Sg
Sr
Sg
S1
260
280
300
320
λ en nm.
350
370


D.O.
0,900
0,800
0,700
0,600
0,500
0,400
0,300
0,200
0,100
250
260
270
280
290
300
310
320
330
340
350
360
λ nm
milieux S
1
2
3
4
5
6
8
9
33

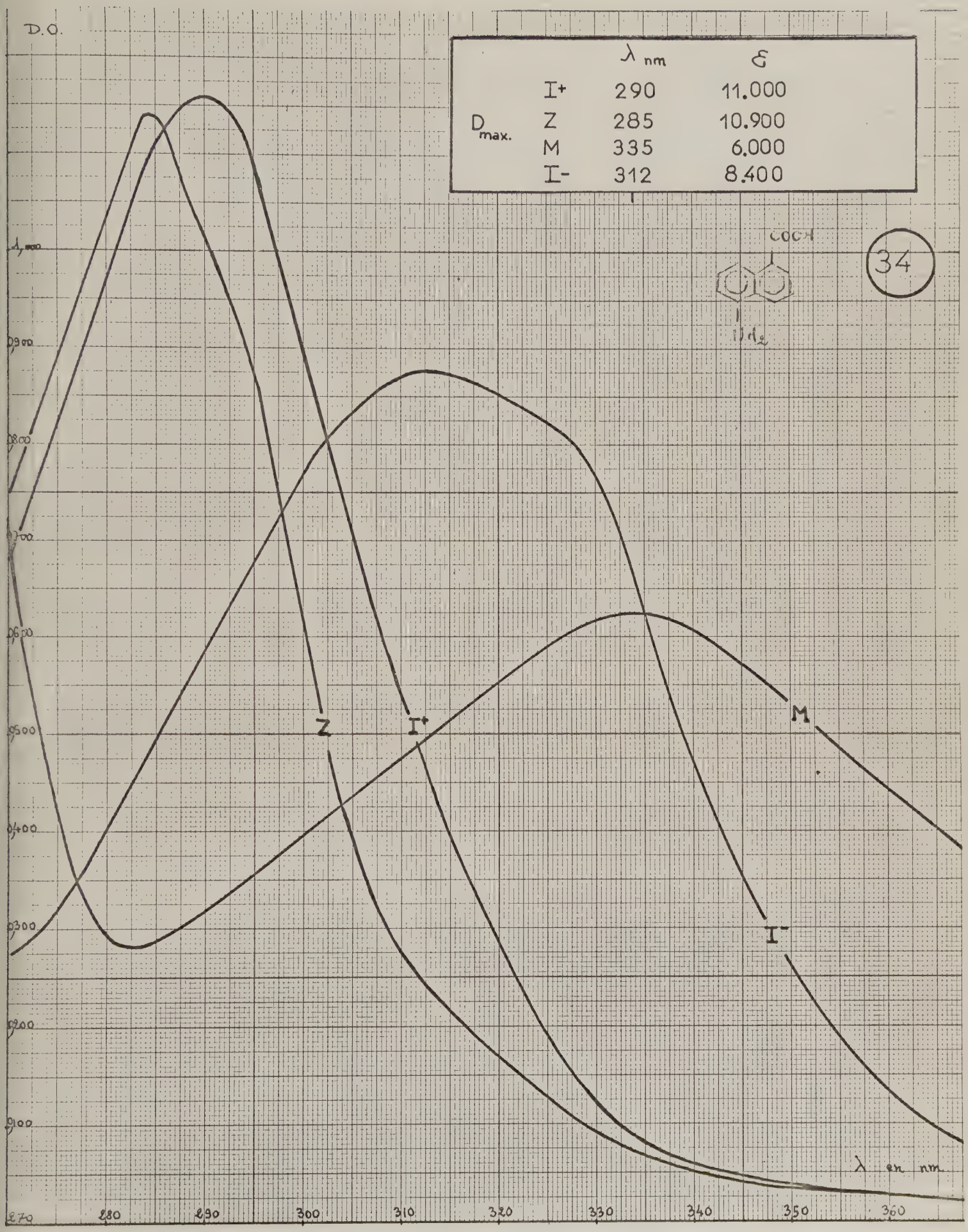

D.O.
λ nm
ε
I+ 290 11.000
Dmax. Z 285 10.900
M 335 6.000
I- 312 8.400
COCH
Me
34
Z
I+
M
I-
λ en nm
270
280
290
300
310
320
330
340
350
360

Tableau G - 2

λ nm	D observé $\times 10^3$	$d_{\oplus}$ $\times 10^3$	$d_{\ominus}$ $\times 10^3$	d_x $\times 10^3$	d_M $\times 10^3$	d_Z $\times 10^3$
270	641	675	275	702	775	670
272	678	735	287	740	610	794
274	703	795	305	760	479	876
276	722	850	334	762	386	925
278	736	915	368	778	329	970
280	769	980	403	808	294	1,028
282	811	1.025	441	851	286	1.090
284	848	1.090	477	884	285	1.140
286	852	1.125	513	878	294	1.128
288	818	1.150	550	823	306	1.042
290	822	1.160	587	822	312	1.036
295	756	1.100	680	727	360	884
300	616	880	772	557	398	627
305	494	700	830	411	439	399
310	417	550	872	323	469	260
315	392	395	875	310	511	224
320	366	305	853	292	548	183
325	334	195	822	268	596	127
330	314	85	775	264	617	113
335	276	65	625	245	625	81
340	238	50	480	222	601	59
345	206	45	355	201	582	37
350	181	40	260	187	526	41
360	124	30	190	137	443	6
370	93	25	133	117	364	11

III - EFFET DE TEMPERATURE :

Le déplacement de l'équilibre Z , obtenu lors de la stabilisation de la molécule par effet de solvant , peut aussi être réalisé en faisant varier la température du milieu d'étude .

Le refroidissement diminue la solubilité des différentes espèces et , de ce fait , le potentiel chimique des solutés , dans une solution de titre donné , augmente lorsque la température décroit. Une étude préalable (71) confirme pleinement cette idée , et montre que le refroidissement d'un solvant mixte produit des déplacements relatifs d'acidité très importants .

Les mélanges eau-méthanol peuvent être refroidis considérablement par rapport à la température ambiante , et rester parfaitement transparents (72) .Lorsqu'on dissout , dans de tels mélanges , une amine aromatique B en présence d'une quantité d' HCl suffisamment faible pour que la forme protonée BH+ ne se forme pratiquement pas à température ambiante , le tracé des spectres d'absorption à des températures de plus en plus basses forme un faisceau isobestique , traduisant la protonation progressive de l'amine quand la température décroit . On obtient le p^sK de la réaction :

$$BH^+_{solvaté} \rightleftharpoons B_{solvaté} + H^+_{solvaté}$$

à diverses températures , et on en déduit l'enthalpie de la réaction .

L'étude comparative , réalisée à ce propos (71) , du pK et de la solubilité de la métanitroaniline , à différentes températures , dans divers mélanges eau - méthanol , montre que , pour les milieux riches en alcool , la constante de dissociation et la concentration de la solution saturée de la forme moléculaire , évoluent de la même façon lorsque la température varie (Figure n° 35) .

Cela signifie que la plus grande partie de l'énergie mise en jeu dans la réaction ci-dessus , correspond à la solvatation de la forme B par le méthanol .

$$BH^+_{solv.} + H_2O \rightleftharpoons B_{solv.} + H_3O^+ \qquad \Delta H = 5,1$$

$$B_{solv.} \rightleftharpoons B_{solide} \qquad \Delta H = -5,4$$

$$BH^+_{solv.} + H_2O \rightleftharpoons B_{solide} + H_3O^+_{solv.} \qquad \Delta H = -0,3$$

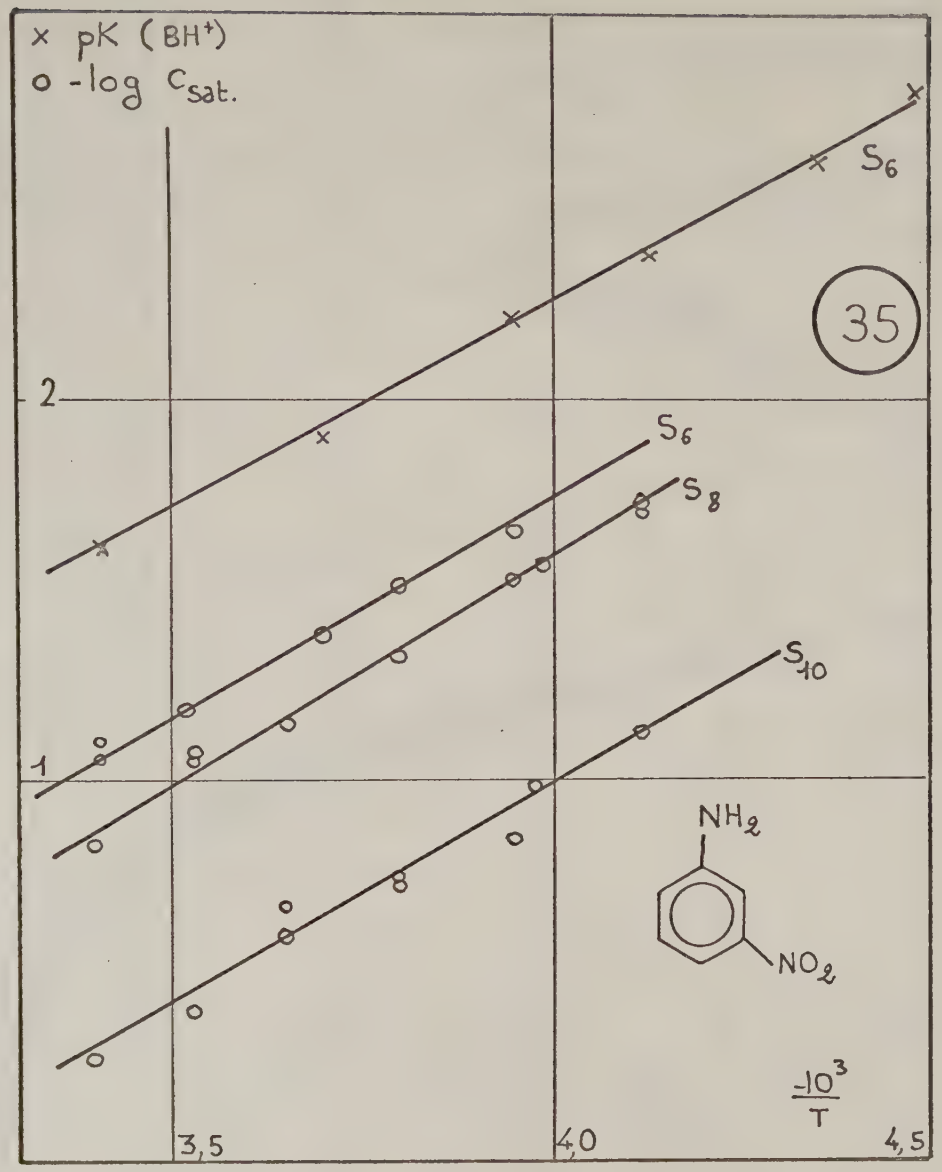
Ainsi , lorsque la température décroit , la forme B , devenue moins stable , est plus facilement attaquée par le proton solvaté. Les variations de solubilité des formes ioniques BH+ et H+ s'additionnent . Une étude en cours , en liaison avec ce travail, des effets de température sur les ionisations d'ions BH+ et d'acides AH (74) à permis de montrer que :

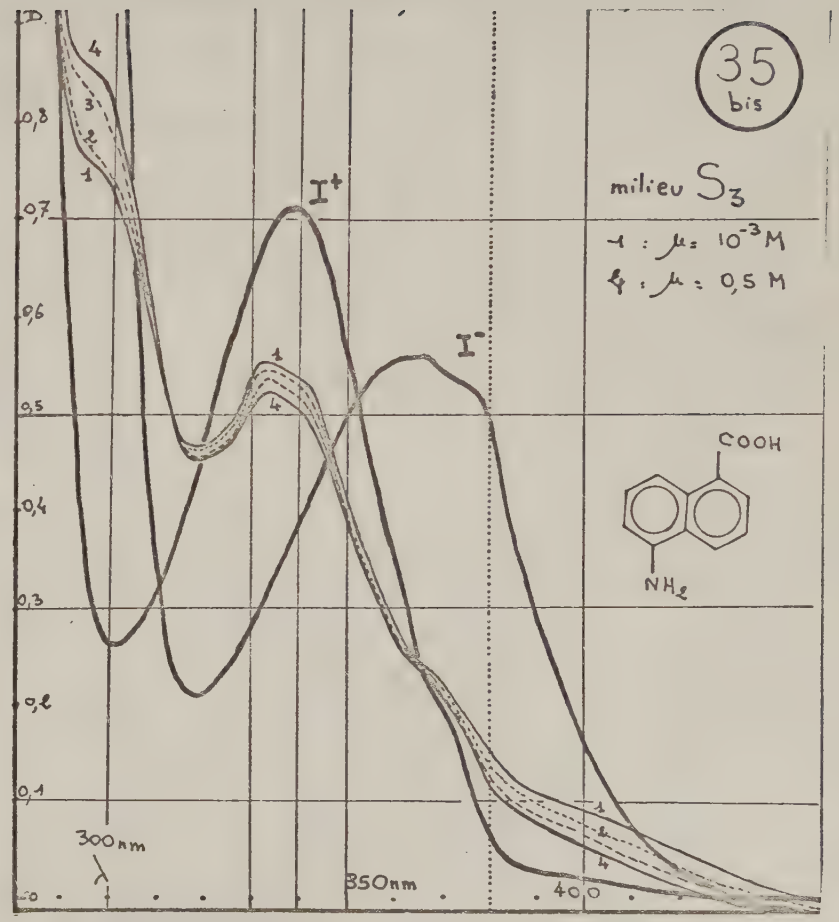
> " L'enthalpie d'ionisation des acides carboxyliques R-COOH reste voisine de 1 kcal-mole^{-1} et dépend assez peu de la nature de R . Dans le cas des ions R-NH_3^+ , au contraire , $\Delta H°$ augmente rapidement lorsque la force de l'acide décroit . La nature du radical R intervient donc d'une manière très différente sur l'acidité de ces deux familles de composés : l'effet des substituants porte principalement sur l'entropie d'ionisation dans le cas des acides carboxyliques , et sur l'enthalpie d'ionisation dans le cas des ions amoniums ".

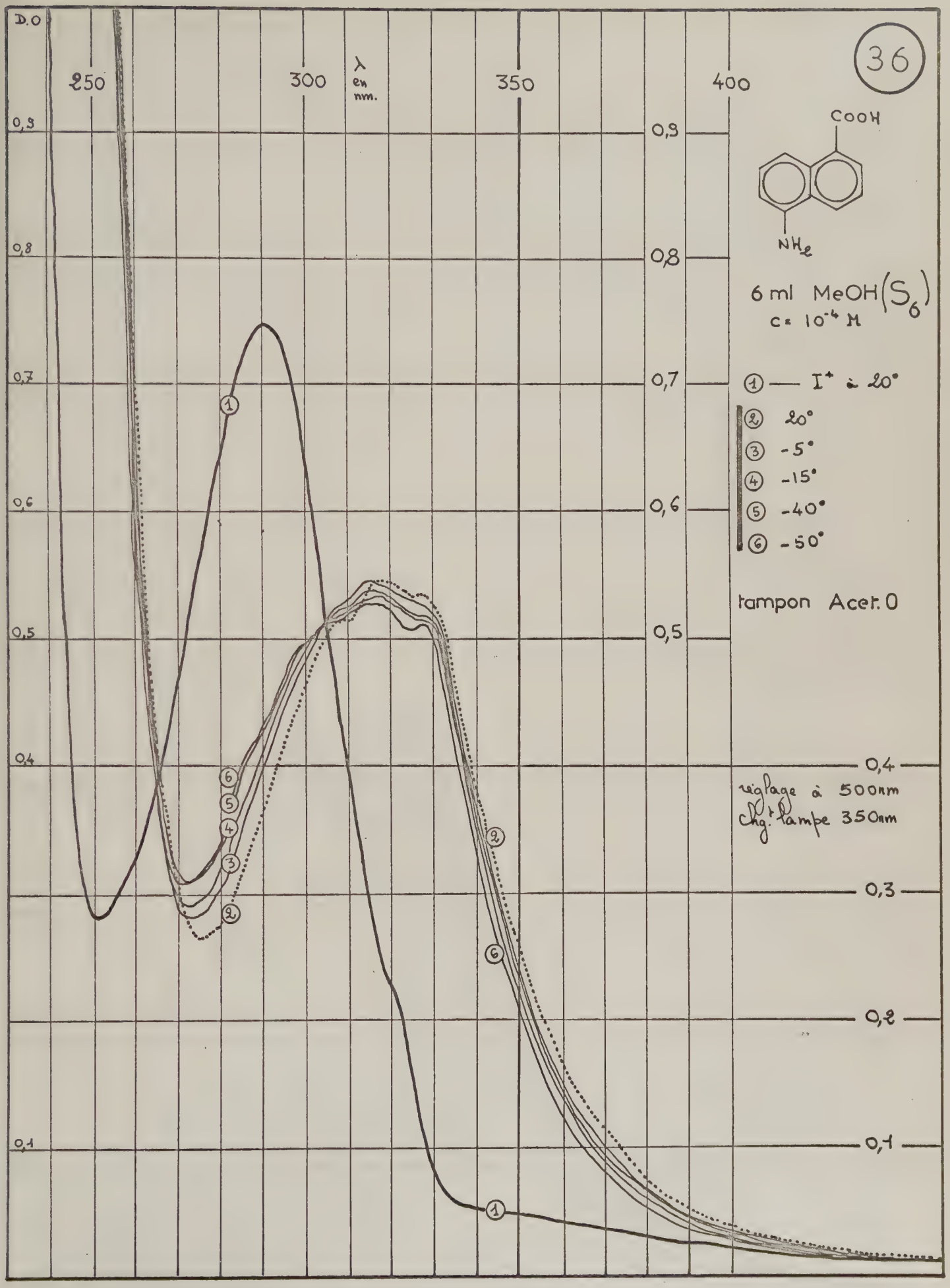
Dans le cas des amino acides , la situation est plus complexe , car les constantes d'ionisation mesurées sont des constantes apparentes .

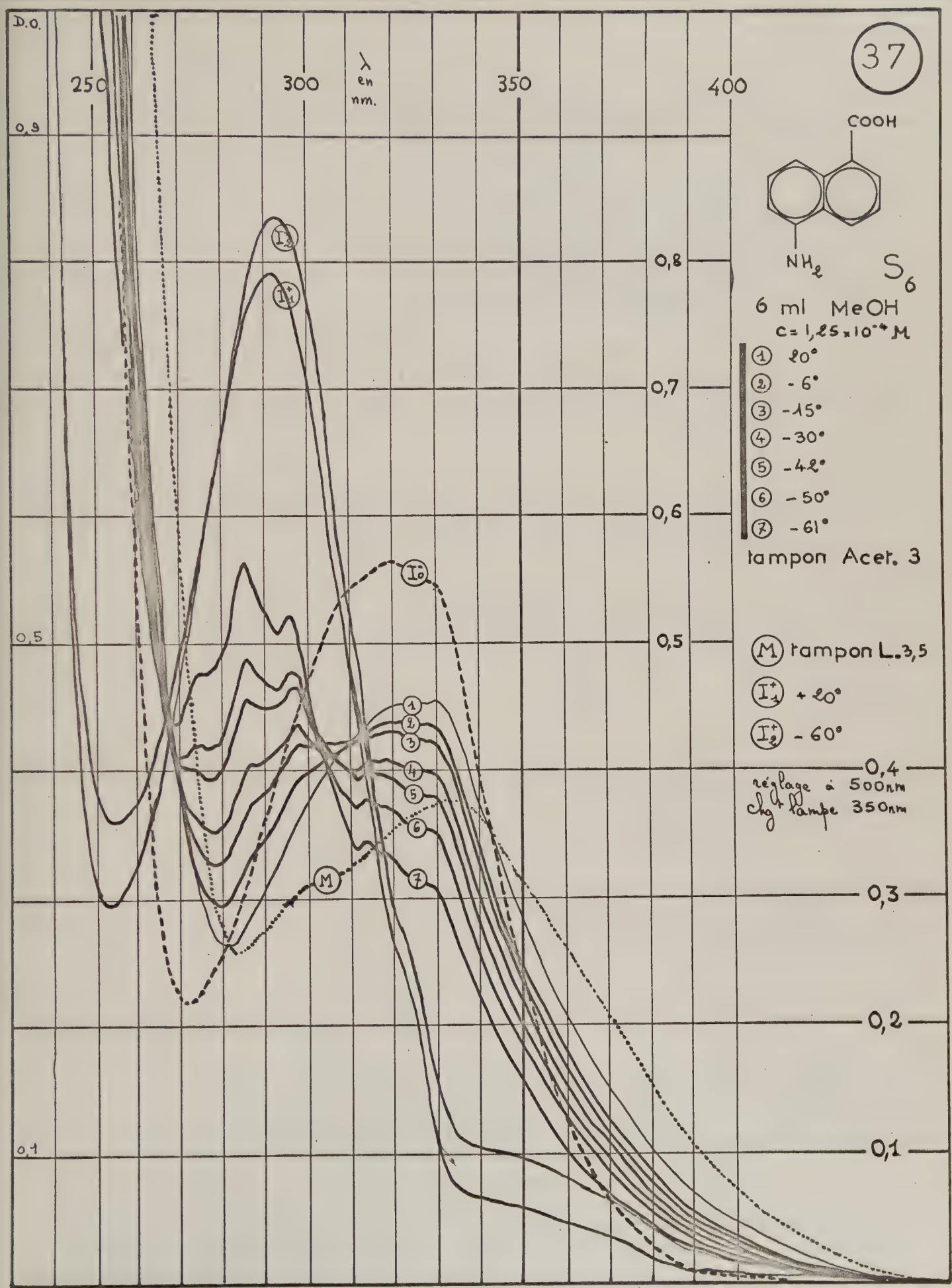
Les figures n° 36 et 37 montrent que le refroidissement d'un mélange tamponné , suffisamment riche en méthanol pour que seul M existe (éventuellement en présence de I+ et I-) à température ordinaire , ne déplace pas l'équilibre entre M et I- (fig. n° 36) . L'effet de température affecte donc de façon très semblable l'acidité des groupements -COOH de l'indicateur et du tampon. Celle de l'ion I+ est fortement affaiblie , et l'emploi d'un tampon un peu plus acide (figure n° 37) montre le remplacement progressif du mélange M+I⊖ par le zwittérion Z , accompagné d'une faible quantité de l'ion I ⊕ .

Si le mélange peut être refroidi suffisamment pour faire évoluer complètement l'équilibre Z vers la formation de zwittérions purs l'obtention du spectre de Z , en particulier lorsqu'il est différent de celui de l'ion I+ , permet d'obtenir trois types de résultats :


× pK (BH+)
o -log Csat.
35
S6
S6
S8
S10
2
1
8
NH2
NO2
-10^3 / T
3,5
4,0
4,5


35 bis
milieu S3
1 : μ = 10^-3 M
4 : μ = 0,5 M
I+
I-
COOH
NH2
300nm
350nm
400
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
0


36
D.O
250
300
λ en nm.
350
400
0,9
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
COOH
NH2
6 ml MeOH (S6)
c = 10⁻⁴ M
① — I⁺ à 20°
② 20°
③ -5°
④ -15°
⑤ -40°
⑥ -50°
tampon Acet. 0
réglage à 500nm
Chg. lampe 350nm


37
D.O.
λ en nm.
250
300
350
400
0,9
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
0,5
0,1
COOH
NH2
S6
6 ml MeOH
c = 1,25 x 10⁻⁴ M
① 20°
② - 6°
③ -15°
④ -30°
⑤ -42°
⑥ -50°
⑦ -61°
tampon Acet. 3
M tampon L. 3,5
I+1 + 20°
I+2 - 60°
réglage à 500nm
chg lampe 350nm
I+1
I+2
I0
M

- *Le taux de zwittérions est calculable à toute température , les coefficients d'absorption de toutes les espèces présentes dans la solution étant connus ,*
- *La connaissance de $^{s}K_{z}$, $p^{s}K_{I}$, $p^{s}K_{II}$, $p^{s}K_{B}$ à ces diverses températures , permet de déterminer les constantes vraies à toutes températures ,*
- *L'obtention directe et rapide du spectre de Z pur , permet de contrôler les résultats obtenus par le calcul exposé plus haut .*

I° Calcul du taux de Z à des températures variées :

Dans un milieu déterminé , la composition du mélange X peut être calculée au moyen de quelques approximations simples .

a)....,

Le refroidissement d'une solution tamponée (tampon A3 dans le milieu S6) de l'acide amino-5 naphtoïque-I , permet de suivre les variations de l'équilibre entre M et Z (figure n° 37) .

La connaissance de $p^{s}K'_{I}$, $p^{s}K'_{II}$ et $p^{s}H$ entraine celle de la répartition des diverses espèces dans la solution à 20°

Tableau G - 3	θ = 20°	$p^{s}H$ = 5,01	% I+ = .
	μ = 0,01 M	$p^{s}K'_{I}$ = 2,86	% I- = 42 %
	milieu S6	$p^{s}K'_{II}$ = 5,16	% M =555 %
	tampon A3	$t_{\%}$ = 5 %	% Z = 3 %

L'examen de la figure n° 34 montre qu'il existe des zones privilégiées correspondant à un point isobestique entre deux formes , et des absorptions à peu près équivalentes pour les deux autres . Ceci peut être précisé par l'obtention du spectre de Z pur , et comparaison des absorptions propres de chaque espèce .

Tableau G - 4

λ nm	point isobestique entre	absorptions équivalentes pour
λ_1 = 307 nm	I+ et I-	M et Z
λ_2 = 342 nm	M et I-	I+ et Z
λ_3 = 285 nm	I+ et Z	M et I-

Si on fait l'hypothèse que les points isobestiques ne se déplacent , ni en longueur d'onde , ni en densité optique (après avoir éventuellement tenu compte de la seule correction de contraction du mélange solvant) lorsque la température varie , on peut calculer les pourcentages d'espèces prises deux à deux (Tableau G-5)

On obtient ainsi , à chaque température , 3 relations entre M , Z I+ , I- . Il faut fixer l'une de ces quatre inconnues pour déterminer l'ensemble . On retrouve là le problème soulevé par l'obtention des constantes vraies à 20° (chapitre E) . Il est logique d'étendre à toutes les températures les méthodes d'approximation proposées à température ambiante .

La méthode la plus commode , dans le cas présent , correspond à l'utilisation de la protonation de l'ester méthylique dérivant de l'acide étudié . Comme à 20° , on pose :

$$pK_B \cong pK_E$$

ce qui revient à dire que , dans un milieu déterminé , pour toute température :

$$\% \, I_B^+ \cong \% \, I^+$$

Le taux de I_B^+ peut facilement être calculé dans le milieu d'étude choisi (solvant S6 , tampon A3) . On obtient : (G-6) :

Tableau G - 5

λ nm	θ =	20°	-6°	-15°	-30°	-42°	-50°	-61°
307	% (M + Z)	58	59	61	63	66	69	74
	% (I^++ I^-)	42	41	39	37	34	31	26
342	% (I^++ Z)	3	17	22	33	43	52	64
	% (M + I^-)	97	83	78	67	57	48	36
285	% (M + I^-)	97	88	83	73	62	53	40
	% (I^++ Z)	3	12	17	27	38	47	60

Tableau G - 6

température	% I_B^+
20°	.
0	.
-15	2
-30	3
-45	7
-58	13
-65	17

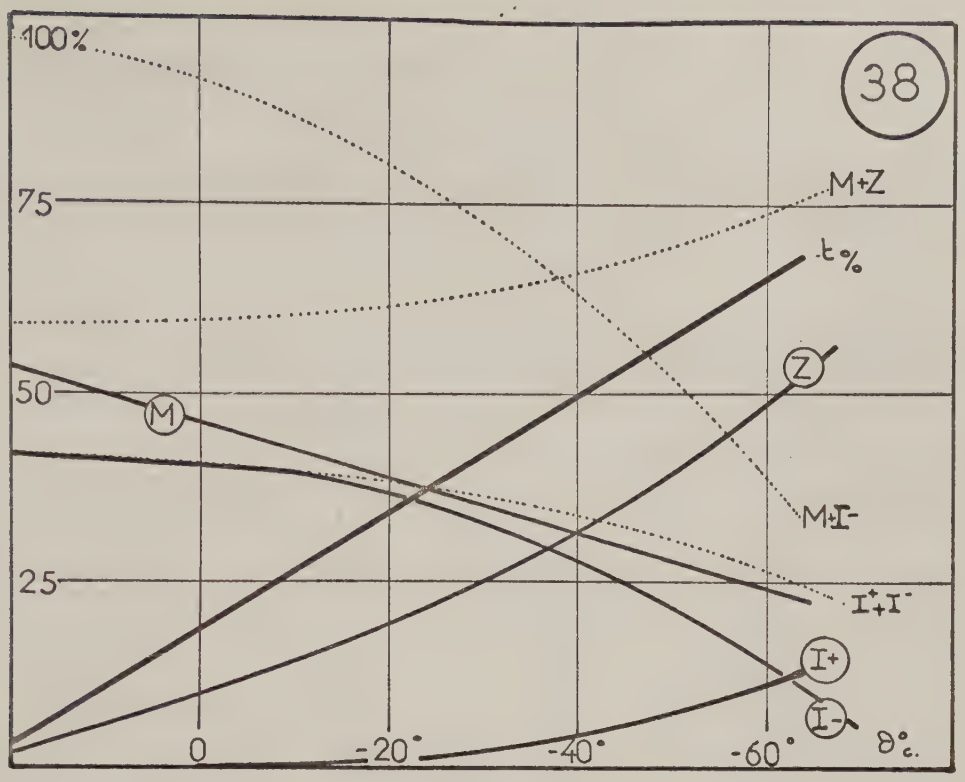
milieu S6
tampon A3

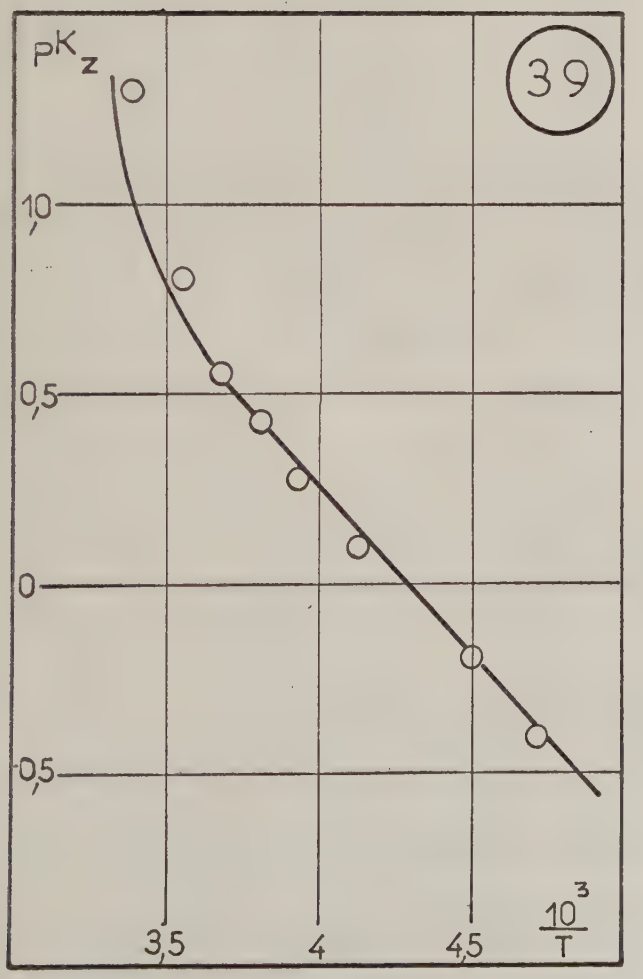
On obtient alors , la répartition des différentes espèces dans la solution , en fonction de la température (figure n° 38) . Le taux de zwittérions à toutes températures se calcule aisément (tableau G-7) .

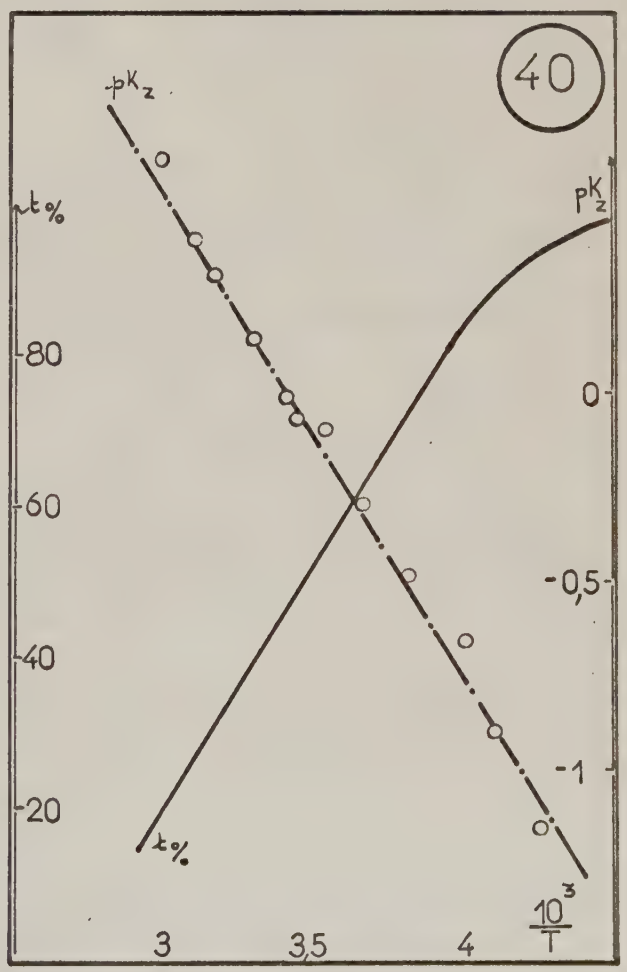
Tableau G - 7

température	+ %	K_Z	pK_Z
20	5	0,0526	1,279
10	12,5	0,143	0,845
0	20,5	0,258	0,588
-10	28	0,389	0,410
-20	36	0,563	0,250
-30	43	0,755	0,120
-40	51	1,04	-0,017
-50	59	1,44	-0,158
-60	66,5	1,98	-0,296

pK_A et pK_B pouvant s'exprimer linéairement en fonction de $1/T$, au dessous de 0°c (74) , il doit en être de même pour pK_Z . La figure n° 39 montre qu'en raison des approximations faites, on


38
100%
75
50
25
M+Z
t%
Z
M
M+I-
I++I-
I+
I-
0
-20°
-40°
-60°
ϑ°c.


39
pKz
1,0
0,5
0
0,5
3,5
4
4,5
10³/T


40
-pKz
t%
pKz
80
60
40
20
0
-0,5
-1
t%
3
3,5
4
10³/T

peut considérer que l'équilibre z :

$$M_{solvaté} \rightleftharpoons Z_{solvaté}$$

correspond à une réaction assez fortement exothermique . Dans le milieu S6 (53 % de méthanol en masse) $\Delta H = -5,0$ kcal.mole^{-1} .

b)....

Cette technique , utilisée dans le cas de l'acide amino-8 naphtoïque-1 , entre -54° et +57° dans le milieu S5 , conduit à :

Tableau G - 8

température	t %	K_z	pK_z	$10^3/T$
57	19	0,235	0,63	3,03
45	28	0,389	0,41	3,14
39	34	0,515	0,29	3,20
29	42	0,725	0,14	3,31
23	48	0,925	0,03	3,38
20	53	1,15	-0,06	3,42
19	54	1,17	-0,07	3,43
10	56	1,27	-0,10	3,54
- 3,5	66,5	1,96	-0,29	3,72
-12	74,5	2,92	-0,47	3,83
-20,5	81,5	4,40	-0,64	3,97
-29	89	8,10	-0,91	4,10
-37,5	94	15,7	-1,16	4,25
-44,5	95			4,37
-50				
-53,5				

voir figure n° 45

L'évolution du taux de zwittérions , et le calcul de ΔH dans ce milieu sont représentés sur la figure n° 40 .
On obtient , pour ce produit , une valeur de ΔH correspondant à la réaction :

$$M_{solvaté} \longrightarrow Z_{solvaté} \qquad \text{(dans S5)}$$

$$\Delta H = -5,9 + 0,2 \text{ kcal.mole}^{-1}$$

ce qui signifie bien que le zwittérion de l'acide amino-8 naphtoïque-1 est plus stable que celui de l'acide amino-5 naphtoïque-1 comme on l'a montré au cours de l'étude statique de la conformation des produits , en solution à 20° .

On peut , d'autre part , remarquer que la valeur de ΔH est constante au moins jusqu'à +40° ; les minima des courbes pK_A et $pK_D = f\ (1/T)$ relatives à cet acide , sont donc reportés au delà de cette température .

2° Détermination des constantes vraies :

Il est possible d'obtenir , à chaque température , les constantes d'équilibre vraies , à l'aide de l'approximation B .

Dans le cas de l'acide amino-5 naphtoïque-1 , dans le milieu S5 , on a pu , ainsi , disposer des quatre constantes vraies , en utilisant la constante de dissociation relative à l'ester méthylique

Les valeurs mesurées et les constantes calculées , figurant dans le tableau G-9 , ont été reportées sur la figure n° 41 , d'où proviennent les valeurs de ΔH .

Tableau G - 9

	p^sK_I	p^sK_{II}	p^sK_B	p^sK_A	p^sK_C	p^sK_D	+ %
20	2,90	5,01	2,97	3,76	4,20	4,90	14
10	3,04	5,02	3,15	3,77	4,29	4,92	18
0	3,20	5,08	3,32	3,79	4,49	4,94	25
-10	3,34	5,15	3,52	3,82	4,67	4,97	32
-20	3,48	5,25	3,72	3,85	4,88	4,99	42
-30	3,62	5,34	3,94	3,89	5,03	5,05	52
-40	3,76	5,54	4,18	3,98	5,22	5,13	62
-50	3,88	5,74	4,42	4,04	5,58	5,20	72
ΔH = kcal.mole^{-1} à -30°			+6,1	+1,7	+6,2	+1,4	

La mesure ΔH correspondant à la réaction M ⟶ Z , est tout à fait en accord avec ce qui avait été obtenu dans le milieu S6 .

$$M_{solvaté} \longrightarrow Z_{solvaté}$$

$$\Delta H_{S5} = -5,03 + 0,3 \text{ kcal.mole}^{-1}$$

Cela peut être interprèté , si on considère que , dans les milieux suffisamment riches en méthanol , les réactions :

M solide ⟶ M solvaté

Z solide ⟶ Z solvaté

conduisent toujours aux mêmes solvates (au moins pour les produits étudiés ici) .

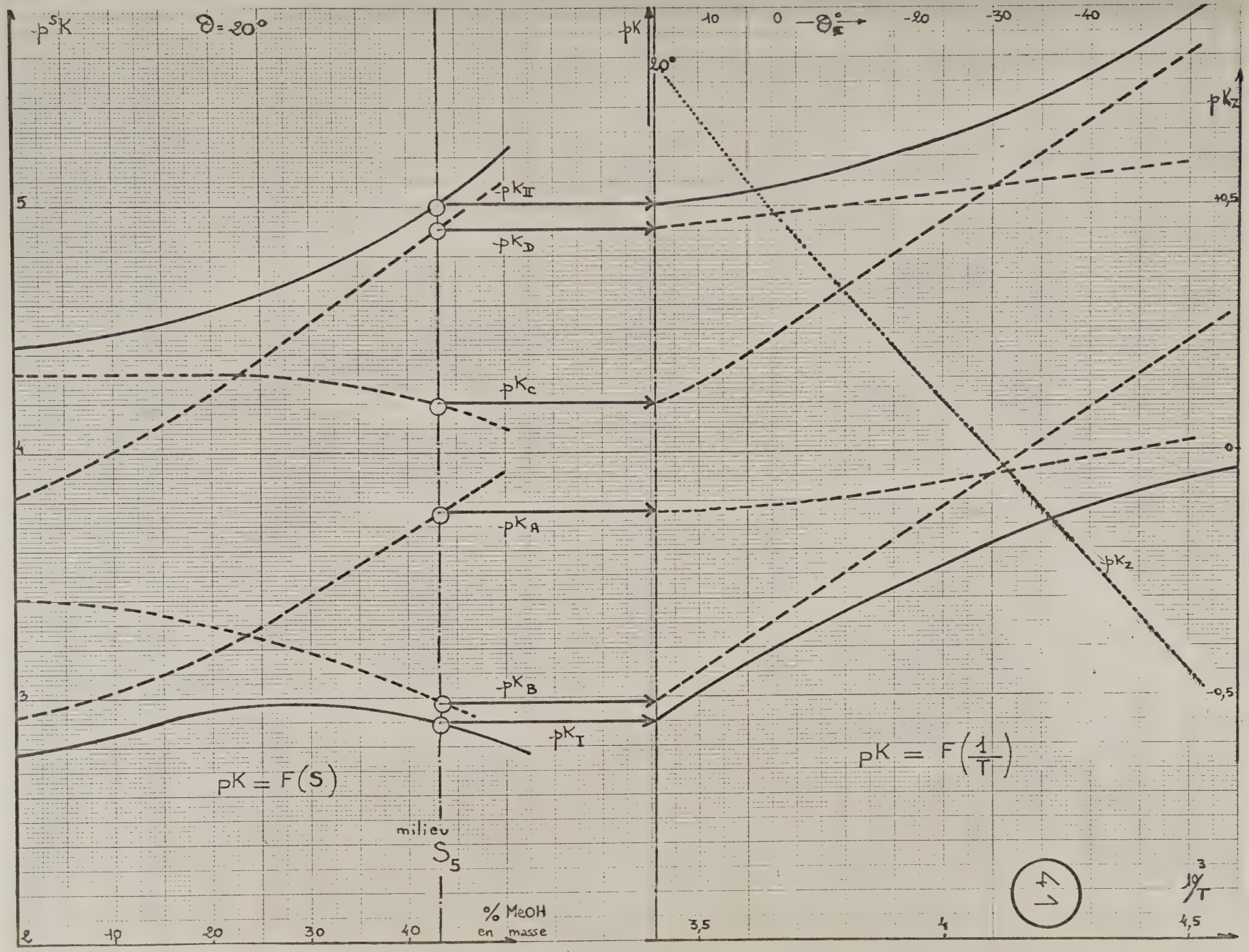
3° Obtention du spectre de Z pur :

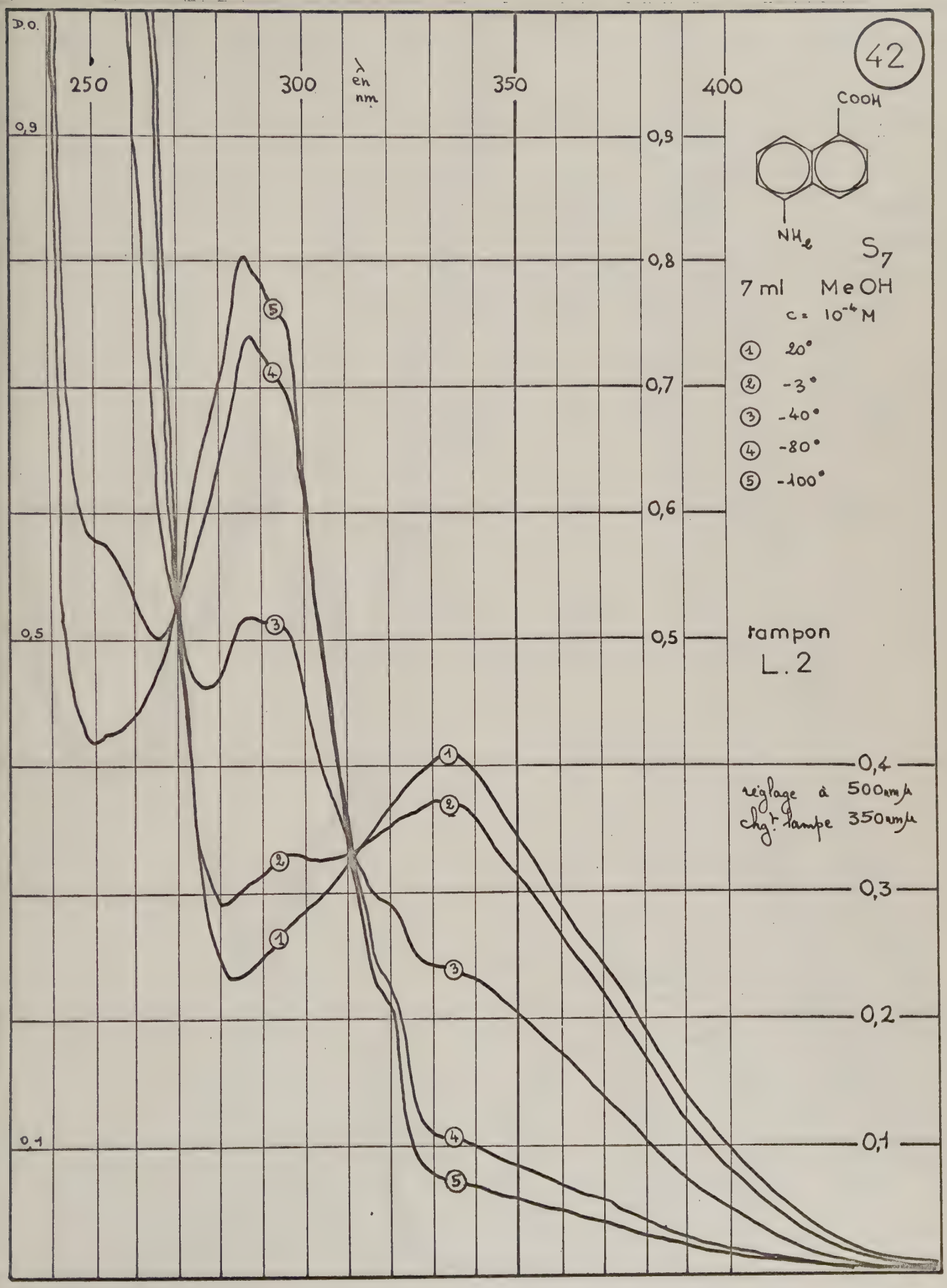
a).....

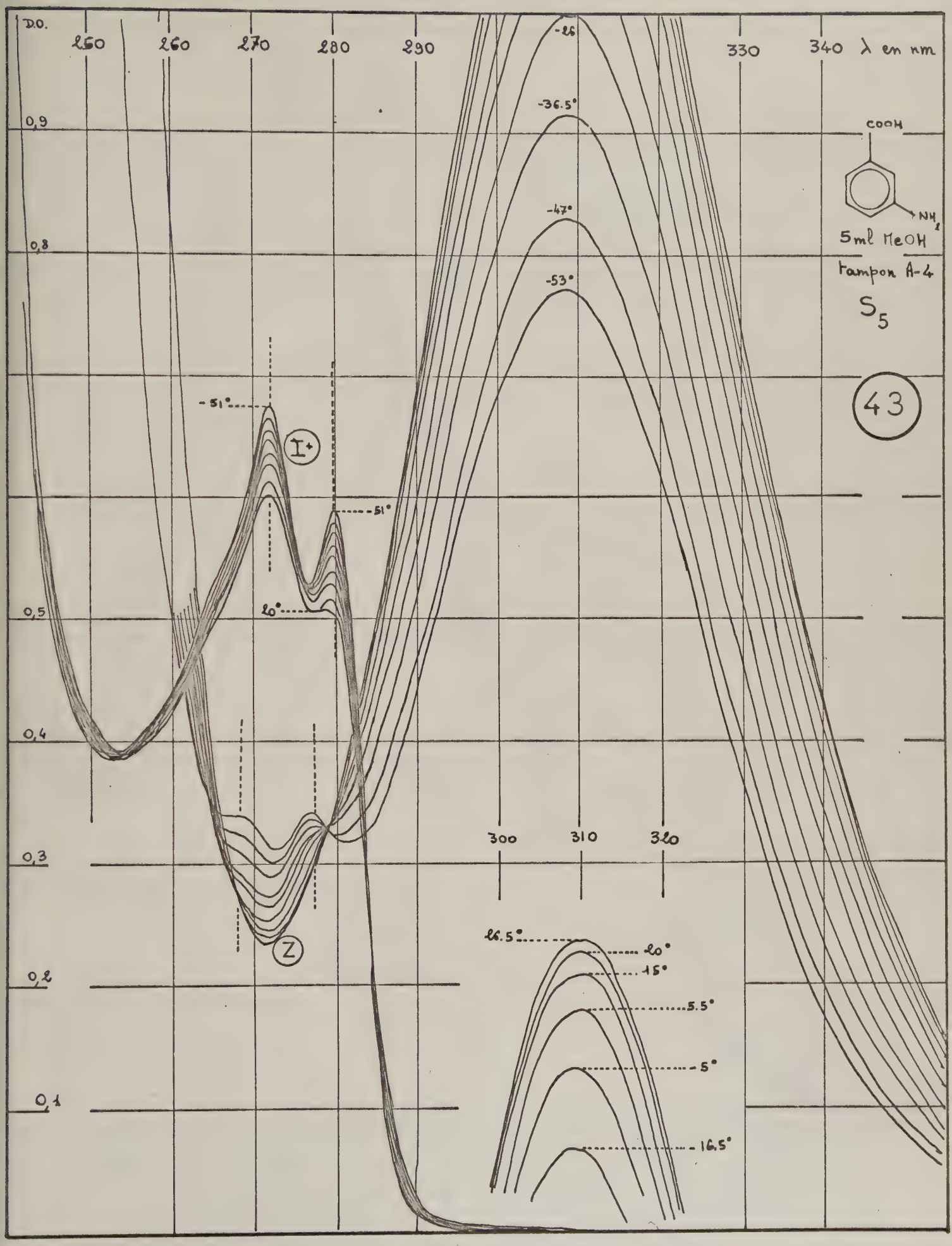
Le refroidissement de l'acide amino-5 naphtoïque-1 dans divers mélanges eau-méthanol , en solution tamponnée de p^sH convenablement choisi à 20° , montre (tableau G-10) que , pour un abaissement de température suffisant , il est possible d'obtenir la transformation complète de X en zwittérion - même lorsqu'il est presque totalement sous forme moléculaire à +20° - .

Le spectre de Z est pratiquement le même dans ces divers milieux, ce qui confirme l'hypothèse d'obtention d'un solvate de structure fixe . Il possède une bande d'absorption semblable à celle de l'ion $I^{\oplus}$ ($\varepsilon_Z = \varepsilon_{I^{\oplus}}$) , mais très faiblement décalée vers les grandes fréquences d'environ 5 nm . La figure n° 42 révèle le passage de M seul à Z pratiquement pur dans le milieu S7 .

Le calcul du taux de zwittérions dans ces différents milieux confirme la valeur de ΔH (-5,1 + 0,3 kcal.mole^{-1}) proposée pour la réaction de formation du zwittérion .


pK^S
$\theta = 20°$
pK
10
0
$-\theta_{II}°$
-20
-30
-40
20°
pK_Z
5
4
3
+0,5
0
-0,5
pK_{II}
pK_D
pK_C
pK_A
pK_B
pK_I
pK_Z
$pK = F(S)$
$pK = F\left(\frac{1}{T}\right)$
milieu
S_5
% MeOH
en masse
0
10
20
30
40
3,5
4
4,5
$10^3/T$
47


42
D.O.
250
300
λ en nm
350
400
0,9
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
COOH
NH2
S7
7 ml MeOH
c = 10⁻⁴ M
① 20°
② -3°
③ -40°
④ -80°
⑤ -100°
tampon
L.2
réglage à 500 mμ
chg.t lampe 350 mμ


D.O.
250
260
270
280
290
330
340
λ en nm
0,9
0,8
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
-26
-36.5°
-47°
-53°
COOH
NH2
5ml MeOH
tampon A-4
S5
43
-51°
I+
-51°
20°
Z
300
310
320
26.5°
20°
15°
5.5°
5°
16.5°

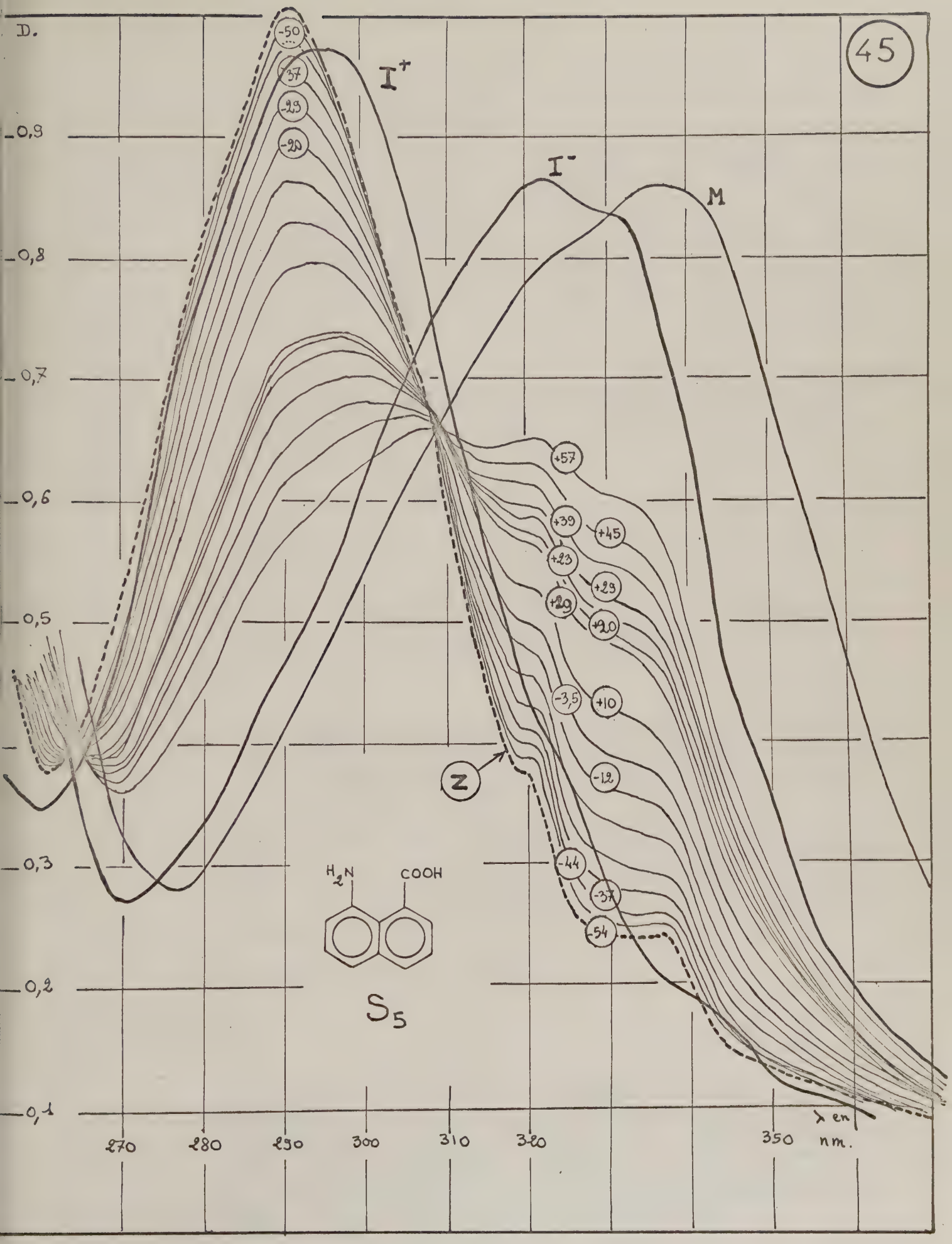

45
D.
0,9
0,8
0,7
0,6
0,5
0,3
0,2
0,1
270
280
290
300
310
320
350
λ en nm.
I+
I-
M
Z
-50
-37
-29
-20
+57
+39
+45
+23
+29
+29
+20
-3,5
+10
-12
-44
-37
-54
H2N
COOH
S5

Tableau G - 10

t % à 20°	20° p^sK_I	20° p^sK_{II}	tampon	θ minimum atteinte avant congél.n	milieu	obtention du spectre de	t % max.
30	2,96	4,82	Co	-40°	S 4	I^+ + Z	80
14	2,90	5,01	L3	-68°	S 5	I^+ + Z	88
5	2,79	5,22	L2	-91°	S 6	Z ≈ seul	93
.	2,72	5,52	L2	-114°	S 7	Z ≈ seul	97

b)....

Une telle étude , concernant les acides amino benzoïques , permet de montrer que le décalage observé entre les longueurs d'onde correspondant aux absorptions maximum de Z et de I+ est , là encore , de 5 nm (figure n° 43) .

Tableau G - 11

acide benzoïque	$\lambda_{max.I^+}$	$\lambda_{max.Z}$	$\lambda_{iso.\ M/I^+}$	$\lambda_{iso.\ Z/I^+}$
o-NH_2	271 279	267 275		
m-NH_2	282 290	278 287	292	289
p-NH_2	aucune apparition sensible de Z (107)			

c)....

La technique de refroidissement en milieu mixte , a été utilisée dans un cas particulièrement intéressant . L'acide amino-8 naphtoïque-I permet de suivre l'équilibre de tautomérie sur toute la gamme des milieux mixtes employés ici .

Dans un mélange à 44,3 % de méthanol en masse , le taux de zwittérions à 20° est voisin de 50 % . L'enregistrement des spectres d'absorption UV dans une solution tamponnée de p^sH = 4,50 (A4) à 20° , sur une gamme de température très étendue (de -54° à +57°) permet de suivre la transformation de Z en M (voir le tableau G-8) .

On obtient alors la figure n° 45 .

IV - CONCLUSION :

Alors que , jusqu'à présent , le mélange M+Z devait être considéré comme un corps pur vis à vis des réactions acide-base , dont la compostion ne pouvait être obtenue qu'à l'aide d'approximations visant à établir , a priori , les propriétés d'un des groupes présents sur la molécule ou le zwittérion , ce travail montre que des méthodes "dynamiques" nouvelles , permettent d'étudier ce mélange , en perturbant l'équilibre entre M et Z :

- soit par addition de solvant organique,

- soit par abaissement important de température.

Ces méthodes permettent , d'autre part , d'acquérir des renseignements importants sur les grandeurs thermodynamiques fondamentales relatives à chaque équilibre .

L'écriture de ΔH *et* ΔS *, pour chaque réaction simple , entraine :*

$$\Delta H_z = \Delta H_A - \Delta H_B$$

ou

$$\Delta H_z = \Delta H_D - \Delta H_C$$

Nous avons vérifié expérimentalement (la précision est assez faible) qu'il en est bien ainsi .

C'est pourquoi , lorsque ΔH_A *(ou* ΔH_D*) est très faible devant* ΔH_B *(ou* ΔH_C*) , on a pu conclure , comme EDSALL et BLANCHARD (23) , que la chaleur de réaction Z est pratiquement égale à celle de la réaction B ou C . C'est effectivement le cas pour les amines aliphatiques .*

Cette étude apporte une contribution déterminante au problème évoqué par ces auteurs :

> "L'élévation de température augmente la concentration en molécules au détriment des zwittérions. Cet effet peut être d'une importance considérable dans le cas des acides amino benzoïques , dans lesquels K_Z est voisin de 1 à température ambiante .
> Les variations de température doivent produire des modifications importantes dans les propiétés de ces substances ".

Ce travail montre qu'il en est bien ainsi , et qu'avec un abaissement de température suffisant , on peut , dans certains cas , en milieu mixte , obtenir la forme zwittérionique de l'amino acide , pure .

C H A P I T R E H

page

RELATIONS D'ENTHALPIE LIBRE 117

I- RELATIONS D'ENTHALPIE LIBRE 117

1°) Equation de TAFT 117

2°) Equation de DEWAR 117

3°) Equation de THIROT 118

II- ACIDES DE TYPE AH 118

1°) Valeurs expérimentales 118

2°) Détermination des paramètres 119

3°) Calcul des $_{o}\Delta_{i}$ pK 121

III- ACIDES DE TYPE BH^{+} 121

IV- CONCLUSION 124

III° PARTIE

CHAPITRE H: RELATIONS D'ENTHALPIE LIBRE

Les équilibres qui commandent la répartition des diverses espèces issues d'un amino acide sont de deux types (BH+/B et AH/A-) dont l'un et l'autre peuvent être examinés du point de vue des relations linéaires d'enthalpie libre ("LFER") .

Si le changement de nature du substituant X , et son déplacement sur la molécule , n'introduisent que des perturbations faibles dans l'énergie totale de l'acide , dont les effets sont additifs, il est possible de relier les variations de pK aux modifications des grandeurs représentant les diverses actions électroniques du substituant .

Pour les acides étudiés , cette façon d'opérer est thermodynamiquement justifiée , puisque - à basse température - dans un cas, seules les variations de ΔH sont significatives (BH+) , et que dans l'autre , celles de ΔS sont prépondérantes (AH) (74). De plus , de nombreux auteurs font état de relations entre ΔH et ΔS au voisinage de 25° pour les composés étudiés (200)-(129).

Ce chapitre présentera deux études distinctes :

- *Relation entre les variations d'enthalpie libre d'acides AH . On examinera le comportement de trois substituants : -OH , $-NH_2$, $-NH_3^+$ en solution aqueuse à 20° .*
- *Relation entre les variations d'enthalpie libre d'acides BH+ , pour deux substituants : -COOH et $-COO^-$*

I - RELATIONS D'ENTHALPIE LIBRE :

Les effets de substituants ne peuvent être estimés , en série benzénique et naphtalénique , qu'au moyen de trois relations (200)

1° Equation de TAFT :

Les constantes de réaction ρ_I et ρ_R traduisent la sensibilité du centre réactif aux sollicitations de nature inductive (I) ou résonante (R) , Les constantes de substituant σ_I et σ_R° mesurent le pouvoir du substituant à se manifester par effet inductif ou par résonance :

$$_{o}\Delta_{i}pK = \rho_I \sigma_I + \rho_R \sigma_R^\circ \qquad \text{eq. 1}$$

2° Equation de DEWAR :

Les constantes desubstituant F et M sont relatives respectivement , à l'effet de champ , et à la possibilité de résonance . r_{ij} représente la distance évaluée en nombre de liaisons C-C entre X et le centre réactif Y . π_{ij} mesure la sensibilité du système transmetteur aux effets des doublets libres .

$$_{o}\Delta_{i}\, pK = \frac{F}{r_{ij}} - M\pi_{ij} \qquad \text{eq. 2}$$

3° Equation de THIROT :

L'établissement de cette relation , la signification des paramètres , ont été présentés par ailleurs (200) . On peut dire , succintement , que ρ , r , s , k , q caractérisent la réaction alors que σ_x^H , $\Delta\sigma_i$, $\Delta\sigma_\ell$, E_x , $s_x\sigma_x$ décrivent les divers effets de subqtituants .

$$ {}_o\Delta_i\, pK = \rho\left(\sigma_x^H - r\Delta\sigma_i - s\Delta\sigma_\ell\right) + k\frac{E_x}{d} - q\, s_x\sigma_x \qquad \text{eq.3} $$

II - ACIDES DE TYPE AH :

1° Valeurs expérimentales :

Les déterminations de ${}_o\Delta_i$ pK dans l'eau , correspondant aux acides amino et hydroxy benzoïques et naphtoïques , qui font l'objet de cette étude , sont rassemblées dans le tableau H-I

Tableau H - I

$10^2 . p\ i\ pK$	*Valeurs expérimentales dans l'eau à 20°* *PRESENT TRAVAIL*			
acide	substituant / position	pK_D $-NH_2$	pK_H -OH	pK_A $-NH_3^+$
benzoïque	-2	-57	130	183
	-3	-	10	99
	-4	-73	- 33	63
naphtoïque - 1	-2		49	
	-3	- 8		109
	-4	-109		72
	-5	-10	-13	79
	-6	-26	-15	69
	-7		27	
	-8	76	12	202
naphtoïque -2	-1	-66	102	258
	-3	-32	142	154
	-4	- 8		88
	-5		- 8	
	-6		-21	
	-7		-	
	-8		-14	
acides de référence	acide benzoïque		pK = 4,20	
	acide naphtc		pK = 3,72	
	acide naphtoïque-2		pK = 4,16	

Les valeurs déja publiées par d'autres auteurs sont rassemblées dans le tableau H - 2 .

Tableau H - 2

$10^2\ {}_o\Delta_i\ pK$ acide	substituant / position	dans l'eau		dans eau/éthanol à 50% en volume	
		$-NH_2$	$-NH_3^+$	$-NH_2$	$-NH_3^+$
benzoïques	-2				
	-3	- 9	95		
	-4				
naphtoïques -1	-2				
	-3	14	101		9 (1)
	-4			-109 (1)	- 9 (1)
	-5			- 20 (1)	- 10 (1)
	[illegible]				- 12 (1)
	-7				- 15 (1)
	-8				131 (3)
naphtoïques -2	-1				
	-3				
	-4	- 9	82	- 13 (2)	- 1 (2)
	-5				- 4 (2)
	-6				(2)
	-7			- 23 (2)	- 14 (2)
	-8			- 1 (2)	- 22 (2)

(1) = ref. [illegible] (2) = ref. [illegible] (3) = ref.

2° Détermination des paramètres :

Les valeurs de ${}_o\Delta_i pK$ calculées à partir de l'ensemble des travaux sur les dérivés naphtoïques (tableau H - 3) nous ont permis d'obtenir , dans des conditions assez satisfaisantes , les paramètres caractérisant la transmission des divers effets électroniques dans les équations 1 à 3 selon les méthodes décrites par leurs auteurs .En série benzènique les coefficients utilisés sont ceux proposés par TAFT , DEWAR , ou THIROT .

Tableau H - 3

ref	année	auteurs	solvant	nb de produits	nature du travail
16	1962	DEWAR - GRISDALE	E-éthanol	33	M
12	1965	WELLS-ADCOCK	"	50	M
37	1961	CREAMER et coll.	E	7	M
48	1958	BERLINER-WINICOV	E-butcelloS	13	M
5	1961	BRYSON-MATTHEWS	E	2	M
108	1968	HOJO et coll.	E-éthanol	8	M
146	1954	PRICE-MERTZ	E-éthanol	5	M
164	1964	KOPTYUG-PETROV			C
47	1969	MAYER			C
38	1969	VIREY	E	14	M + C
61	1961	KORTUM	E-		C
165	1969	BOWDEN-PARKIN	E-éthanol	5	M

M = mesures C = compilations

Les paramètres calculés à partir de ces travaux sont regroupés dans le tableau H - 4 .

Tableau H - 4
constantes de réaction

acide	position du substituant	eq. DEWAR		eq. TAFT		equation de THIROT			
		$1/z_{ij}$ (2)	π_{ij} (2)	ρ_I (3)	ρ_R (3)	ρ	r (2)	s (2)	d (2)
Benzoïque	-2	-	-	-	-	(1) -		-	2,291
	-3	0,578	-0,009	1,	0,51	0,182	0,3	0	4,155
	-4	0,500	-0,102	1,46	1,77	0,196	1	0,2	4,500
Naphtoïque-1	-2	-	-	-	-	(3) -	-	-	2,291
	-3	0,578	0,018	1,36	0,65	0,25	0,3	0	4,155
	-4	0,500	-0,139	1,58	2,38	0,35	0,9	0,35	4,500
	-5	0,378	-0,023	1,11	0,69	0,21	0,3	0,2	4,822
	-6	0,333	0,007	0,79	0,69	0,17	0,5	0,2	4,924
	-7	0,378	-0,033	0,64	0,75	0,14	1,1	0	3,775
	-8	-	-	-	-	-	-	-	1,800
Naphtoïque-2	-1	-	-	-	-	(3) -	-	-	2,291
	-3	-	-	-	-	-	-	-	2,291
	-4	0,578	0,018	1,23	0,75	0,25	0,7	0	4,155
	-5	0,333	0,007	0,83	0,58	0,17	0,5	0	5,074
	-6	0,277	-0,033	0,83	0,88	0,18	0,8	0,1	6,062
	-7	0,289	0	0,79	0,58	0,17	0,5	0	5,063
	-8	0,378	-0,033	0,50	0,73	0,10	1,0	0,2	3,968

constantes de subst.	eq. DEWAR		eq. TAFT		equation de THIROT			
	F (1)	M (1)	σ_I	σ_R^o	σ_x^H	$\Delta\sigma_1$	$\Delta\sigma_2$	E_x
OH	0,12	-4,38	0,27	-0,44	0,85	1,5	3,3	0
NH_2	-0,38	-4,75	0,10	-0,48	-0,35	1,4	4,55	0
NH_3^+	-	-	0,60 (4)	0 (4)	0	0	0	5,8
NMe_3^+	1,53	0,51	-	-	-	-	-	-

(1) valeurs calculées dans l'eau
(2) valeurs indépendantes du milieu
(3) déterminées en milieu mixte eau-éthanol 1/1 en volume.
(4) valeurs données par TAFT ( )

La valeur de k dans l'équation de THIROT a été donnée (dans les mélanges eau-éthanol 1/1

$$k^S_{COOH} = 0,88$$

Cet auteur propose d'écrire $k^S_{COOH} = t^S \times k^E_{COOH}$ avec $t^S = 1,5$ pour ramener les valeurs calculées à la solution aqueuse . Les résultats dont nous disposons nous font préférer une valeur un peu différente : $t^S = 1,35$ (voir chapitre I) .

3° Calcul des $_{o}\Delta_{i}$ pK :

Le tableau H - 5 rassemble les valeurs de $_{o}\Delta_{i}$ pK calculées au moyen des relations 1 à 3 , dans tous les milieux où les paramètres ont pu être obtenus .

On remarque que les résultats donnés par chacune de ces équations sont assez peu précis , et présentent quelquefois des écarts notables avec les valeurs mesurées . L'effet de solvant ne semble pas avoir -pour les dérivés étudiés- l'importance qu'on lui accorde d'habitude . Nos valeurs mesurées dans l'eau sont assez proches de celles qui sont calculées dans les milieux eau - éthanol à 50% en volume .

III - ACIDES DE TYPE BH^{+} :

Les travaux traitant des effets de substituant , dans le cas des naphtylamines , sont rares (Tableau H - 6) et seulement deux relations d'enthalpie libre sont suffisamment générales pour être utilisées ici (équations 1 et 3) .

Tableau H - 6

ref.	année	auteurs	solvant	nombre de produits	nature du travail
69	1963	BRYSON-MATTHEWS	eau	3	M
7	1960	BRYSON	"	45	M
69	1965	KOPTYUG	"		C
68		FISCHER	"	2	M
47	1969	MAYER	"	11	M
38	1969	VIREY	"	14	M
24-96	1950	BRYSON	"	13	M
109	1968	TAFT	"		C

M = mesures C = compilations

Les données rassemblées à partir de ces travaux ont conduit au calcul des paramètres correspondant à ces deux équations , (Tableau H - 7) .

Les travaux de TAFT ne permettent pas de calculer $_{o}\Delta_{i}$ pK_{C} car les constantes relatives au groupe $-COO^{-}$ sont peu précisées .

Les travaux de THIROT , de leur côté , ne donnent pas les valeurs du paramètre q dans l'équation 3 , pour les diverses positions du naphtalène . Nous ne pouvons donc pas calculer $_{o}\Delta_{i}pK_{B}$ à l'aide de cette équation .

Le tableau H - 8 permet de comparer les valeurs de $_{o}\Delta_{i}$ pK calculées à celles qui ont été déterminées au cours de la présente étude .

Tableau H - 5 Acides benzoïques et naphtoïques

acide	position du substituant	$10^2 \times {}_o\Delta_i\ pK_D$ ($-NH_2$) trouvé dans H_2O	calculé eq.2 E	calculé eq.1 E/S	calculé eq.3 E/S	$10^2 \times {}_o\Delta_i\ pK_A$ ($-NH_3^+$) trouvé dans H_2O	calculé eq.2 E (1)	calculé eq.3 E (2)	calculé eq.1 E/S	$10^2 \times {}_o\Delta_i\ pK_H$ ($-OH$) trouvé dans H_2O	calculé eq.2 E/S	calculé eq.1 E/S	calculé eq.3 E/S	calculé eq.1 E
acides benzoïques	-2	[illegible]				183		165		130		19		11
	-3	- 4	-18	- 9	- 21	99	99	91	91	10		-39		-39
	-4	- 73	-68	-70	- 72	63	130	83	84	-33				
acides naphtoïques -1	-2							165		49				
	-3	[illegible]	-13	-17	- 20	109	88	[illegible]	84		14		10	
	-4	-10[illegible]	-86	-98	-112	72	84	84	95		-55	-63	-58	
	-5	- 1[illegible]	-25	-22	- 35	79	59	78	67	-13	-11	0	- 5	- 6
	-6	- 26	-10	-25	- 33	69	54	76	48	-15	4	- 9	-10	- 7
	-7		-28	-30	- 26		72	100	38	-27	-10	-16	-11	-11
	-8	76				202		208		12				-
acides naphtoïques -2	-1	- 66				258		165		102				
	-3	- 32				154		165		142				
	-4	- 8	-13	-24	- 33	88	88	91	74		- 2	0	- 5	
	-5			-20	- 18			74	50	- 8	- 4	- 3	- 2	- 7
	-6			-34	- 35			62	50	-21	-23	-17	-12	-11
	-7			-20	- 18			74	48	- 4	-18	- 4	- 2	- 3
	-8			-30	- 26			95	30	-14	-30	-19	-13	-14

(1) avec NMe_3^+ au lieu de NH_3^+ , (2) avec $t^S = 1,35$

E = solvant : Eau

E/S = solvant : Eau - Ethanol 50% en volume

Tableau H - 6

acide		eq. de TAFT		eq. de THIROT s=0		
		ρ_I	ρ_R	ρ	τ	d
anilinium	-3	2,89	0,88		0,3	4,155
	-4	3,85	4,47		1	4,500
naphtylamonium-1	-3	2,86	0,24	0,49	0,3	4,155
	-4			0,75	0,9	4,500
	-5	1,59	1,01	0,28	0,25	4,822
	-6	1,34	0,88	0,27	0,5	4,924
	-7	1,66	1,56	0,33	1,1	3,775
naphtylamonium-2	-4	2,30	1,30	0,43	0,7	4,155
	-5			0,27	0,55	5,074
	-6			0,37	0,8	6,062
	-7	1,36	1,00	0,27	0,5	5,063
	-8			0,36	0,8	3,968
substituants		eq. de TAFT		eq. de THIROT		
		σ_I	σ_R^0	σ_x^H	$\lambda_x \sigma_x$	E_x
COOH				1,8	0,33	0
COO-				1,	0	-2,8
COOR		0,31	0,15	1,85	0,32	0

Tableau H - 7

acides de référence
ion anilinium pK = 4,60
ion naphtylamonium-1 pK = 3,98
ion naphtylamonium-2 pK = 4,17

$10^2 . {}_0\Delta_i pK$		-COOH pK_B		$-COO^-$ pK_C	
		trouvé	calculé eq. 1	trouvé	calculé eq. 3
anilinium	-3	92	103	-10	
	-4	218	186	82	
naphtylamonium-1	-3	83	93	-13	- 1
	-4	193		20	56
	-5	57	64	-35	-23
	-6		55		-30
	-7		75		-33
naphtylamonium-2	-4	92	90	-25	- 7
	-5	72		-23	-20
	-6				9
	-7		57		-20
	-8				-23

IV - CONCLUSION :

Les valeurs de oΔi pK calculées pour les acides de type AH et BH+ nous permettent de déterminer théoriquement les constantes vraies d'éq: ibre acide-base du système de tautomérie donné en introduction .

Tableau H - 8

acide	amino	pK_A calculé	pK_B calculé	pK_C calculé	pK_D calculé
benzoïque	-3	3,29	3,57		
	-4	3,37	2,74		
naphtoïque-1	-3	2,91	3,27	4,24	3,89
	-4	2,88		3,42	4,70
	-5	2,94	3,34	4,21	3,94
	-6	2,96		4,37	3,97
	-7	2,72		4,40	4,02
naphtoïque-2	-4	3,25	3,05	3,99	4,40
	-5	3,42	3,43	4,28	4,36
	-6	3,54		4,08	4,50
	-7	3.42	3,60	4,37	4,36
	-8	3	3,23	4,31	4,46

Dans ces conditions , les relations linéaires d'enthalpie libre peuvent être utilisées pour estimer l'importance de l'équilibre de tautomérie d'amino acides en solution aqueuse . Le tableau H - 9 établit la comparaison entre valeurs calculées et valeurs observées .

Tableau H - 9

% de zwittérions dans les solutions aqueuses acide		t calculé	t mesuré
benzoïque amino-	-2	*	5
	-3	66	78
	-4	19	4
naphtoïque-1 amino	-2	*	
	-3	70	83
	-4	5	6
	-5	70	76
	-6	72	73
	-7	72	
	-8	*	98
naphtoïque-2 amino	-1	*	22
	-3	*	62
	-4	33	44
	-5	48	
	-6	28	
	-7	56	
	-8	47	

* les relations d'enthalpie libre ne permettent pas de faire un calcul complet pour les positions ortho ou péri .

On remarque que , lorsque la mesure du taux de zwittérions a été faite , l'écart entre valeur calculée et valeur observée est toujours inférieur à 15 % . Il parait donc possible d'étendre la validité des valeurs de t obtenues par le calcul à toutes les positions du cycle naphtalénique (sauf aux positions ortho ou péri) .

L'estimation de t et celle des valeurs des constantes de dissociation vraies , permettent de préciser les zones où devront être effectuées les mesures , lors de la détermination expérimentale des constantes relatives aux acides amino naphtoïques qui n'ont pas encore été obtenues .

La combinaison de deux relations d'enthalpie libre est rendue obligatoire si l'on veut calculer toutes les constantes (K_A à K_D) car :

- *d'une part , l'équation de TAFT ne permet pas d'estimer facilement l'effet des groupes chargés;*
- *d'autre part , tous les paramètres de l'équation de THIROT ne sont pas précisés .*

On peut , cependant , remarquer le bon accord entre les résultats obtenus par application de l'une ou l'autre équation , au calcul des pK d'acides benzoïques ou naphtoïques substitués par les groupes $-NH_2$ ou $-OH$. Cet accord , relatif seulement à deux équilibres acide-base , ne nous permet pas , toutefois , de dire laquelle des deux équations I ou 3 est la plus favorable

- *au calcul général des grandeurs ${}_o\Delta_i\, pK$.*
- *à la description de la transmission des effets électroniques dans des systèmes transmetteurs variés .*

Cependant ces relations ont pu être utilisées avec succès pour obtenir , par le calcul , le taux de zwittérions dans les solutions aqueuses à 20°c des acides amino-benzoïques et amino-naphtoïques .

C H A P I T R E I

page

ETUDE DE LA SOLVATATION 126

I- RELATIONS ENTRE STRUCTURE ET REACTIVITE 126

II- EFFETS DE SOLVANT SUR LES ACIDES ETUDIES 128

1°) Acides carboxyliques 128

a) dérivés substitués en méta et para 128

b) dérivés ortho et péri 128

2°) Ions amoniums 128

III- DISCUSSION 131

1°) Cas des solvants purs 131

2°) Cas des solvants mixtes 132

IV- CONCLUSIONS 134

CHAPITRE I : ETUDE DE LA SOLVATATION

I- RELATIONS ENTRE STRUCTURE ET REACTIVITE :

L'introduction de relations entre structure et réactivité est liée à la définition d'un certain nombre d'éléments standards que nous avons tenté de préciser en milieu aqueux (200) . De la m façon qu'on a caractérisé l'influence d'un substituant sur l'équilibre acide-base par la grandeur $_{o}\Delta_{i}$ pK , on peut mesurer l'effet de solvant sur la variation de pK par le calcul de la grandeur :

$$ {}^{S}\Delta^{E}\,pK = p^{S}K - p^{E}K \qquad \text{eq. (1)} $$

où l'indice E caractérise les mesures faites dans l'eau , et l'indice S celles faites dans un solvant pur ou mixte S .

Les valeurs de pK déterminées dans un milieu pur ou mixte donné , peuvent être comparées entre elles , car elles sont établies dans une échelle d'acidité dont l'origine correspond à (S+) ≡I dans le milieu envisagé . Par contre , la comparaison directe des valeurs obtenues pour un acide dans deux milieux différents ne fournit que la variation du $\Delta G°$ de la réaction entre particules nues . Or l'équilibre effectivement réalisé en solution fait intervenir le solvant , et les $\Delta G°$ mesurés sont des grandeurs complexes .

Les relations d'enthalpie libre , présentées sous la forme proposée par HAMMETT (170) , permettent d'éviter la difficulté de résolution de ce problème .Tant que les deux acides considérés appartiennent à la même famille de solvatation , l'équilibre acide-base global est réalisé sans intervention de molécules de solvant .

L'utilisation d'une relation d'enthalpie libre de type HAMMETT , dans tout solvant , donne :

$$ p^{S}K_{i} = p^{S}K_{o} - {}^{S}\rho\,{}^{S}\sigma_{i} $$

$$ p^{E}K_{i} = p^{E}K_{o} - {}^{E}\rho\,{}^{E}\sigma_{i} $$

Si la constante de substituant σ est indépendante du milieu , c'est à dire si on peut porter toute l'influence de la solvatation sur la seule consatnte de réaction ρ , ce système permet d'écrire :

$$ p^{S}K_{i} = {}^{S}A + {}^{S}B_{x}\,p^{E}K_{i} \qquad \text{eq. (2)} $$

ou encore :

$$ \frac{_{o}\Delta_{i}\;p^{S}K}{_{o}\Delta_{i}\;p^{E}K} = \frac{{}^{S}\rho}{{}^{E}\rho} = {}^{S}B \qquad \text{eq. (3)} $$

Tableau 1 - 1

$10^2\ S\Delta E$ pK acides carboxyliques
% MeOH en masse

acidité	acide	position	10	20	30	40	50	60	70	80
$-NH_2$	B	-2	18	39	55	91	119	145	178	223
		-3	20	42	66	94	121	148	178	226
		-4	18	42	67	94	121	150	187	241
pK_D	N-1	-3	15	40	64	90	117	145	173	224
		-4	22	49	77	105	134	163	194	237
		-5	20	41	70	99	129	159	189	232
		-6	17	42	69	97	126	155	184	224
		-8	27	58	89	118	148	178	209	255
	N-2	-1	20	42	67	93	124	157	188	230
		-3	16	40	65	89	114	139	166	207
		-4	16	43	71	98	126	154	185	233
-OH	B	-2	11	27	46	67	89	112	137	173
		-3	20	44	70	97	124	151	180	230
		-4	18	40	64	92	118	147	191	255
	N-1	-5	18	39	68	97	127	157	187	230
		-6	16	38	67	95	124	142	180	223
		-7	18	43	72	100	128	156	186	237
		-8	9	20	34	50	69	88	110	140
pK_H	N-2	-1	11	26	43	62	81	101	131	172
		-3	10	2[illegible]	46	66	88	109	133	179
		-5	20	46	75	103	[illegible]2	160	191	238
		-6	18	43	71	99	126	165	183	227
		-7	20	44	72	102	132	155	190	240
		-8	20	44	71	100	130	155	190	243
$-NH_3^+$	B	-3	18	35	55	77	104			
	N-1	[illegible]	17	36	58	80	100			
		[illegible]	11	26	47	71	99			
		[illegible]	19	44	72	105				
pK_A	N-2	-4	10	25	45	68				

Tableau 1 - 2

$-\ 10^2\ S\Delta E$ pK_B ions amoniums
% MeOH masse

			10	20	30	40	50	60	70	80
-COOH	B	-2	9	23						
		-3	5	12	21	32	42	52	55	50
		-4	4	12	21	33	44	57	61	52
pK_B	N-1	-3	3	8	16	26	39	49	49	43
		-4	6	16	27	41	55	67	69	61
		-5	5	13	22	36	54	67	68	56
		-6-	4	10	17	23	32	41	48	44
		-8	4	12	22	34	45	55	56	36
	N-2	-4	6	14	24	38	55	68	72	64

B = dérivés de l'acide benzoïque ou de l'ion anilinium
N-1 = dérivés de l'acide naphtoïque-1 ou de l'ion naphtylamonium-1

II - EFFETS DE SOLVANT SUR LES ACIDES ETUDIÉS :

La compilation des valeurs de $^{S}\Delta^{E}pK$ définies par l'équation I-1 relatives aux acides amino- et hydroxy- benzoïques et naphtoïques étudiés au cours de ce travail , dans les tableaux I - 1 et I - 2 permet de faire plusieurs remarques :

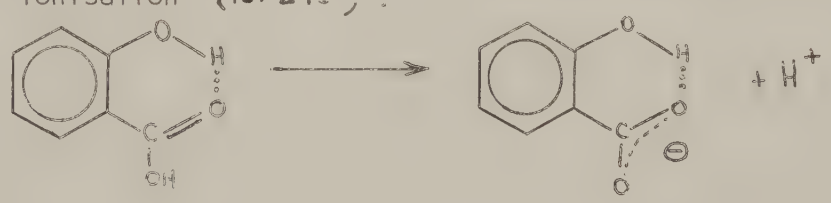
1° Acides carboxyliques :

a) dérivés substitués en méta et para :

Dans le cas des dérivés substitués en méta et para par les groupes $-NH_2$ et -OH , le terme $^{S}\Delta^{E}$ pK prend la même valeur pour tous ces composés , dans un milieu déterminé . L'écart type pour 16 produits et 9 milieux est inférieur à 0,05 unité pK . La valeur moyenne de $^{S}\Delta^{E}$ pK est identique à celle que l'on obtient pour les acides naphtoïques , ainsi que pour les acides benzoïque et para toluique dont les constantes ont été déterminées par JUILLARD (112) .
Le parallèlisme de comportement entre ces produits est tout à fait remarquable .

b) dérivés ortho et péri :

L'influence du solvant sur la dissociation des dérivés ortho et péri hydroxylés est moins importante que pour les précédents , ce qui peut être interprèté en remarquant que la chélation (108,171, 172) - dont la nature a été précisée par MORI (173) - implique un moindre changement de st cture du complexe de solvatation lors de l'ionisation (161 ...) .



Si on compare l'effet de solvant sur les dérivés hydroxylés en ortho et péri , et celui sur les mêmes acides substitués dans des positions différentes , on observe un accroissement de l'écart entre ces familles lorsque la teneur en méthanol dans le solvant augmente .

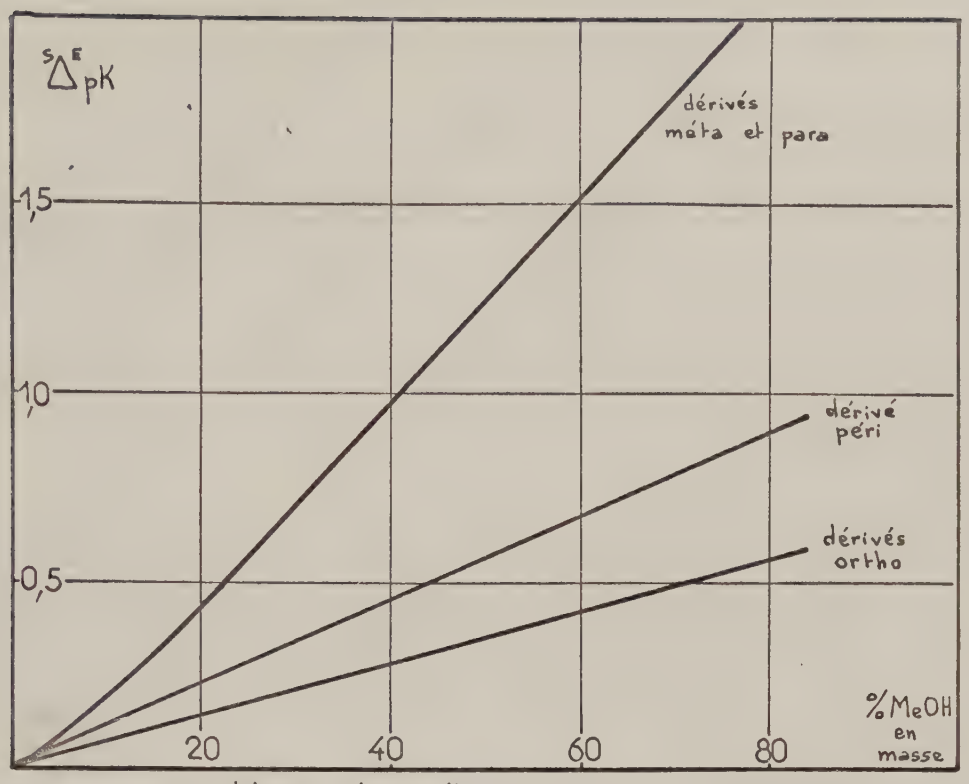
Figure n° 46

Cela signifie , à notre avis , que l'addition de méthanol favorise la formation de liaisons hydrogène intramoléculaires . TERRIER (114) était arrivé à une conclusion semblable . Les résultats de THUAIRE (117,174) suggèrent également l'influence croissante des liaisons de ce type,dans l'ionisation des acides benzoïques ortho substitués,en milieu eau - éthanol .

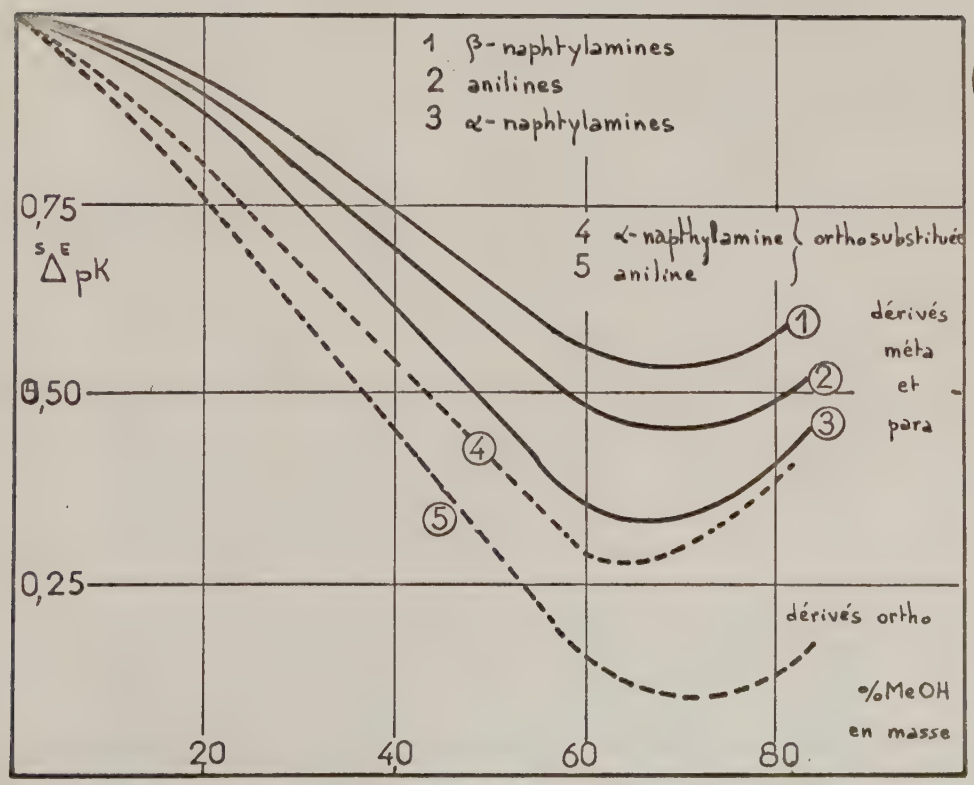
2° Ions amoniums :

Lorsque le substituant est -COOH , on observe encore un assez bon parallèlisme de comportement dans les milieux eau - méthanol , à condition de distinguer trois familles de composés :

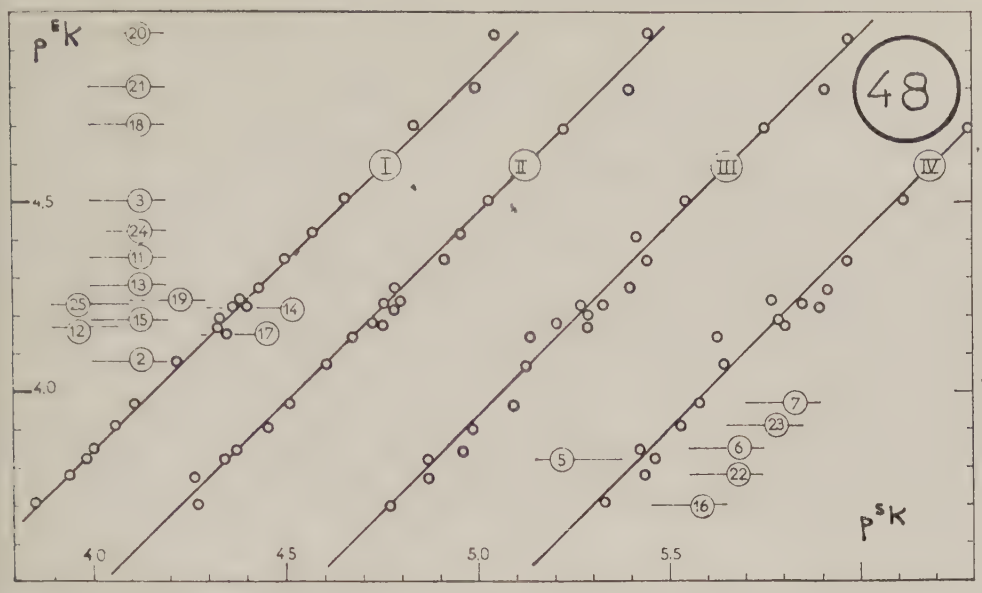
- anilliums
- naphtylamoniums-1
- naphtylamoniums-2



acides benzoïques et naphtoïques



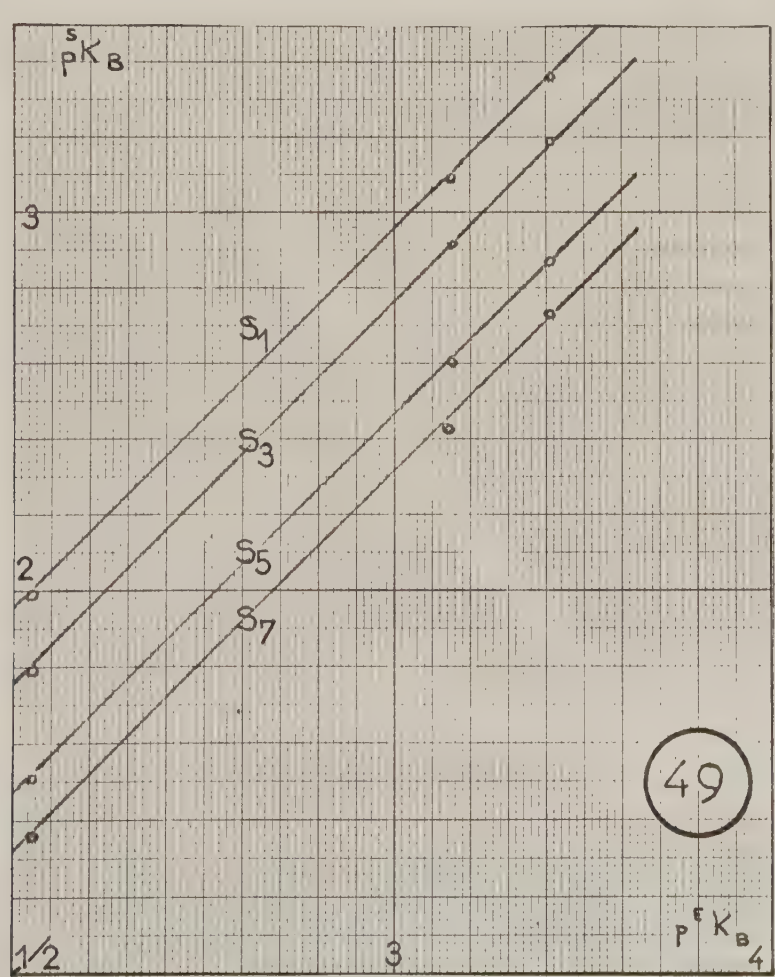
amines substituées par -COOH



n°	Acides.
	benzoïques :
1	ortho —OH
2	méta —OH
3	para —OH
	naphtoïques-1 :
4	2 —OH
5	5 —OH
6	6 —OH
7	7 —OH
8	8 —OH
	naphtoïques-2 :
9	1 —OH
10	3 —OH
11	6 —OH
12	7 —OH
13	8 —OH
14	5 —OH

— Corrélation entre les valeurs de $p^E K^*$ et les valeurs de $p^S K^*$ mesurées dans les milieux comportant 8,2 25,0, 43,2 et 63,6 % de méthanol en masse (droites I à IV).

Les produits numérotés de 1 à 14 sont ceux du tableau et les numéros suivants correspondent aux acides : benzoïque (15), α et β-naphtoïques (16-17), *o*-, *m*-, *p*- aminobenzoïques (18 à 20), amino-4, -5, -6 naphtoïque-1 (21 à 23), amino-3 et -4 naphtoïques-2 (24-25).



Là encore , la position du substituant sur la molécule importe peu , à condition d'examiner séparément les dérivés substitués en ortho .

Figure n° 47

La distinction de trois familles nous amène à penser que l'analogie entre valeurs de $^{S}\Delta^{E}$ pK obtenue pour les acides α et β naphtoïques , est fortuite . On peut faire un rapprochement entre l'influence peu marquée du groupement -COOH sur le cycle aromatique par rapport à celle du groupe $-NH_2$, et la faiblesse des constantes de substituant relatives aux groupes carboxyliques (11,15,166,167) . Ces valeurs faibles ne permettraient pas de distinguer les trois classes avec assez de précision dans le cas des acides carboxyliques , alors que l'examen du comportement des amoniums les révèle sans ambiguïté .

c) Corrélations entre valeurs de pK :

La figure n° 48 montre qu'en représentant $p^{S}K$ en fonction de $p^{E}K$ dans les mélanges eau-méthanol utilisés , pour les acides carboxyliques étudiés , on obtient *des droites de pente unité* , avec un taux de corrélation excellent .

On observe une aussi bonne corrélation pour les ions amoniums substitués par le groupe -COOH . Figure n° 49

Les distinctions entre séries sont très apparentes , et nos acides carboxyliques donnent trois groupes :

- dérivés de type méta et para substitués par -OH ou $-NH_2$, et dérivés substitués en ortho par $-NH_2$,
- dérivés ortho hydroxylés ,
- dérivés péri

Nous avons interprété l'appartenance des dérivés ortho aminés au premier groupe , comme une indication de la faible influence des liaisons hydrogène intramoléculaires dans ces composés.
Au contraire , les dérivés ortho hydroxylés , en raison de l'importance de la chélation avec le groupement -COOH voisin de l'hydroxyle , doivent être classés dans une famille particulière.

Les amines étudiées amènent à considérer des familles plus restreintes . Il semble que la plus grande sélectivité des effets de solvant sur l'ionisation des amines aromatiques , rende compte de l'influence des atomes voisins du groupe $-NH_2$, lors de la solvatation .

III - DISCUSSION :

1° Cas des solvants purs :

Un nombre important de constantes d'équilibre acide-base a été publié pour des solvants purs très variés (11,15,77,103,166,167, 175,176) . Bien que la variation d'acidité qui accompagne le passage d'un solvant à un autre soit liée à la nature de l'acide considéré , on constate que la différence $^{S}\Delta^{E}$pK garde une valeur pratiquement constante pour des molécules de stuctures

assez voisines (112,114,115) dans le cas des phénols ($>OH \rightleftharpoons O^-$) et ($>NH \rightleftharpoons >N-$) .

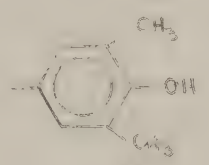
Figures 50 et 52

Au contraire , dans le cas des acides carboxyliques , le rapport $^S\rho / ^E\rho$ de l'équation 3 semble dépendre fortement du solvant (111 113,116,117) .

Figures 51 et 53

THIROT (180) propose des valeurs moyennes de ce rapport , supposées d'application générale ; mais si on examine l'influence du solvant sur des acides de même type , on obtient des résultats assez contradictoires (Tableau 1 - 3) .

Tableau 1 - 3

acides	$^S\rho / ^E\rho$	solvant	ref.
acides benzoïques	1,35	méthanol	113
acides carboxyliques aliphatiques	0,81	méthanol	11
	1,77	isopropanol	180
	2,12	acétone	"
	1,99	chlorobenzène	"
	2,03	benzène	"
	1,61	isopropanol	"
	2,22	acétone	"
	2,01	chlorobenzène	"
	2,32	benzène	"

- Le rapport $^S\rho / ^E\rho$ dépend fortement de la nature des acides carboxyliques étudiés ,
- Dans le cas des phénols disubstitués en ortho , ce rapport semble peu affecté par la nature des substituabts dans certains solvants (chlorobenzène) alors qu'il y est assez sensible dans d'autres (benzène) .

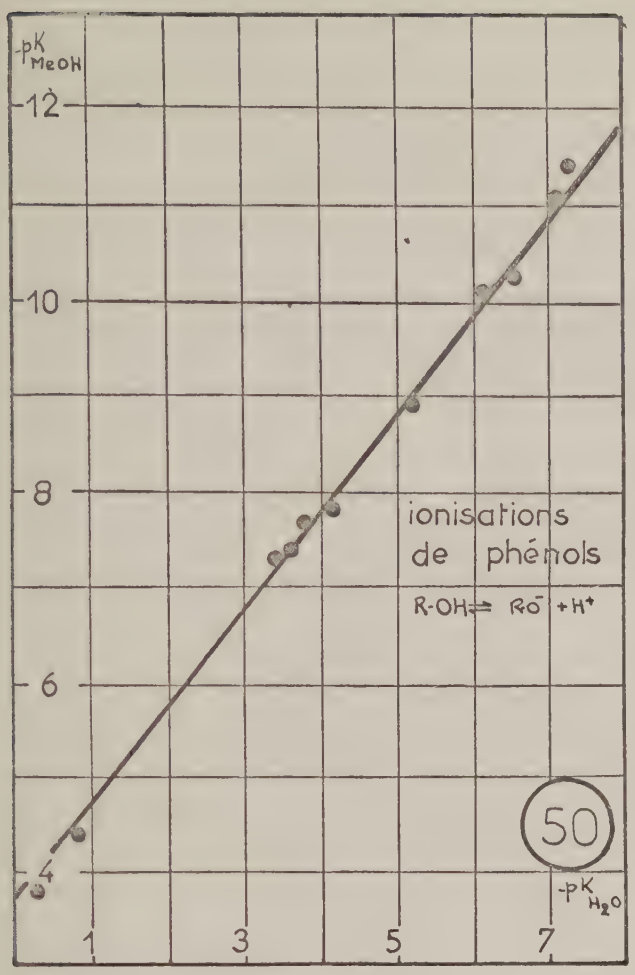
Il est donc difficile de conclure à un effet constant , calculable à priori , du solvant .

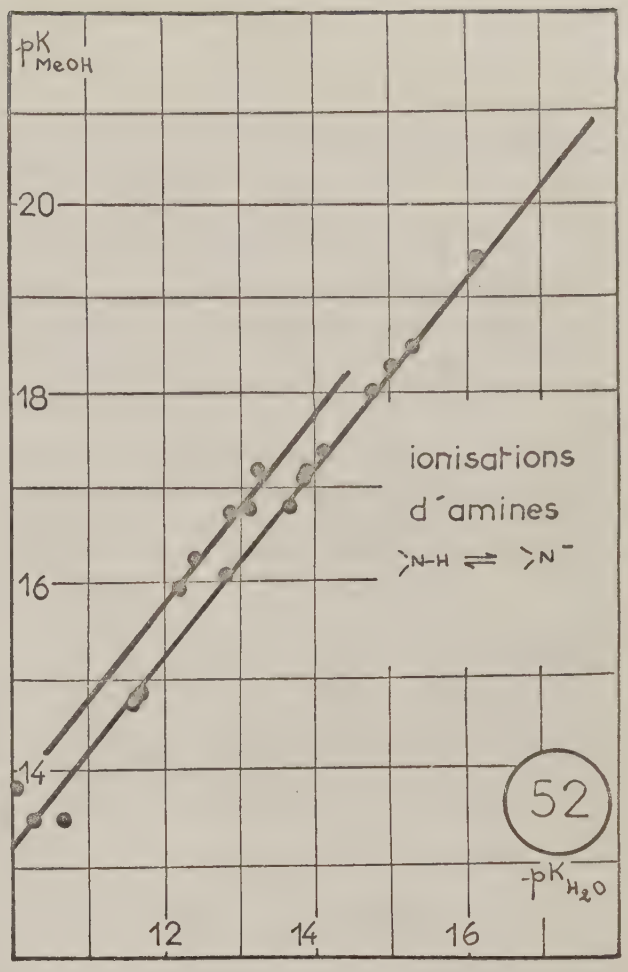
De plus , il est très rar que les valeurs de pK proposées correspondent à une gamme de composés suffisamment étendue , dans une même série réactionnelle , pour un domaine d'acidité assez vaste . Les incertitudes expérimentales peuvent ainsi devenir telles que la détermination thématique de la pente de la droite $p^SK = f(p^EK)$ fournissant le rapport des constantes de réaction dans l'un et l'autre milieu , n'a pas de véritable signification physique .

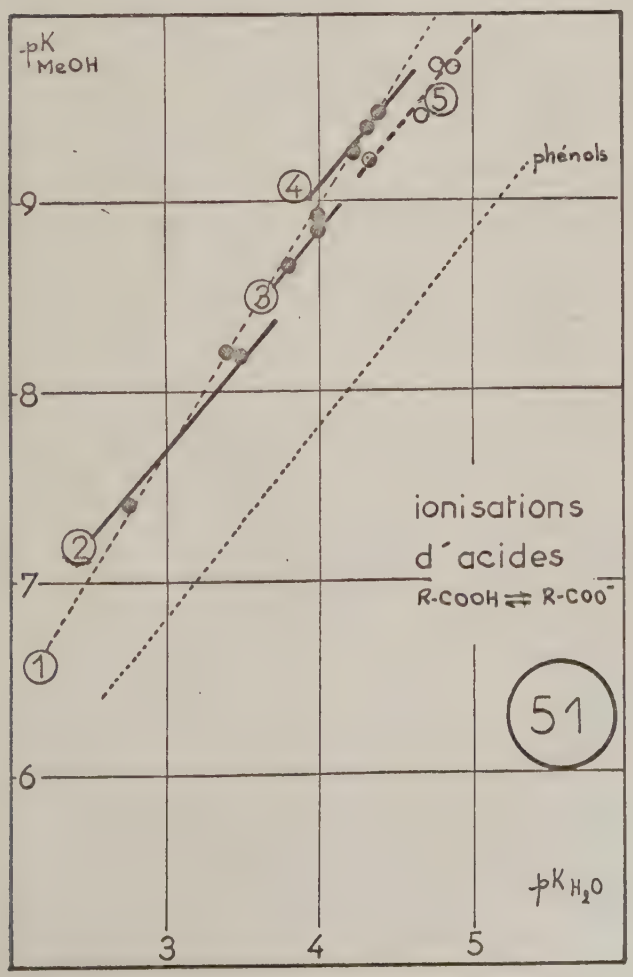
2° Cas des solvants mixtes :

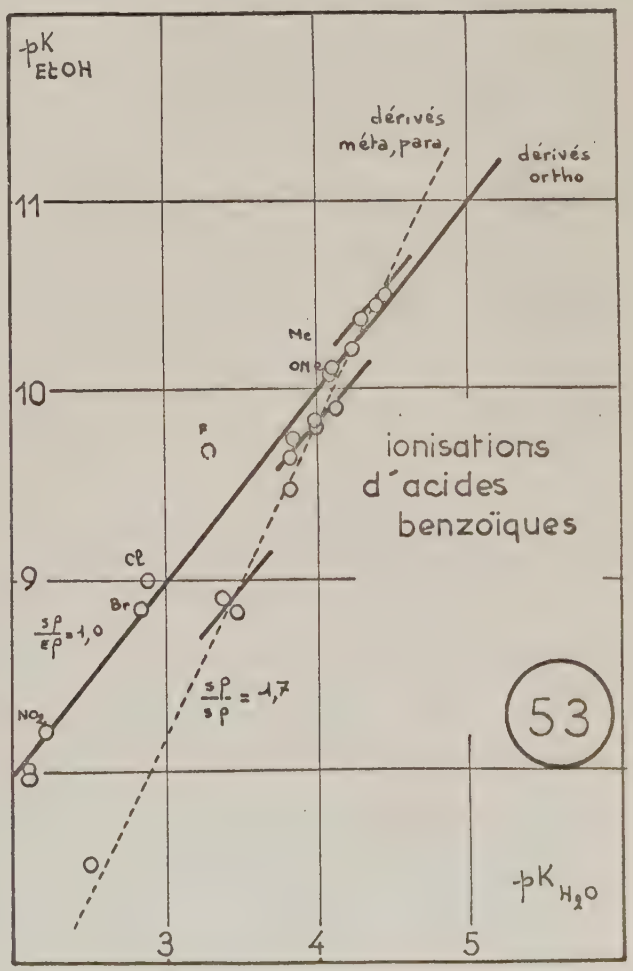
Dans le cas des solvants mixtes (eau - solvant S) , et en admettant qu'il n'existe pour chaque espèce que deux solvates :

$$AH_E \ , \ AH_S \ , \ \mathring{A}H_E \ , \ \mathring{A}H_S \ , \ A^-_E \ , \ A^-_S \ , \ \mathring{A}^-_E \ , \ \mathring{A}^-_S$$


pK MeOH
12
10
8
6
4
1
3
5
7
pK H2O
ionisations
de phénols
R-OH ⇌ RO⁻ + H⁺
50


pK MeOH
20
18
16
14
12
14
16
pK H2O
ionisations
d'amines
>N-H ⇌ >N⁻
52


pK MeOH
9
8
7
6
3
4
5
pK H2O
phénols
ionisations
d'acides
R-COOH ⇌ R-COO⁻
1
2
3
4
5
51


pK EtOH
11
10
9
8
3
4
5
pK H2O
dérivés
méta, para
dérivés
ortho
Me
OMe
Cl
Br
NO2
ρ/ρ = 1,0
ρ/ρ = 1,7
ionisations
d'acides
benzoïques
53

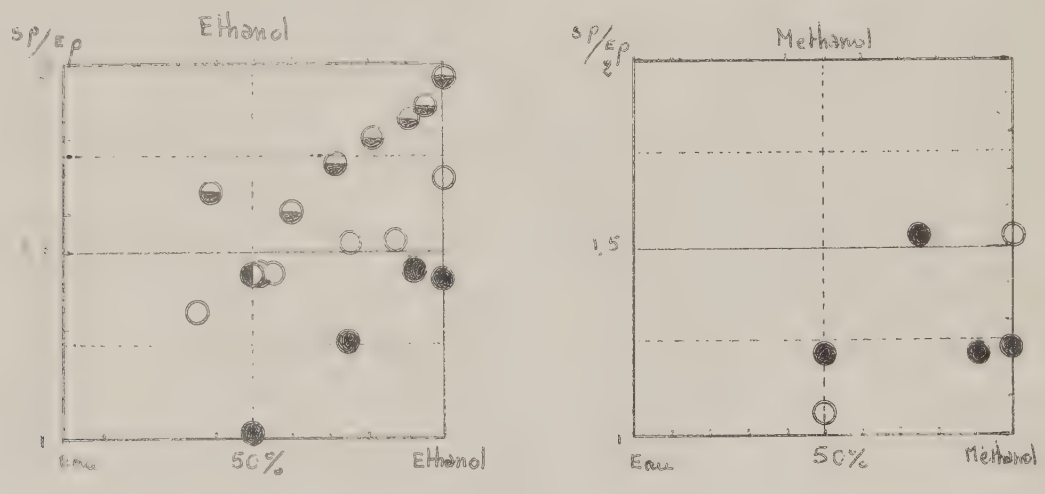
il coexiste dans la solution au moins huit espèces de composés, et l'équilibre que nous considérions s'écrit :

$$\left(\cancel{A}H_E + \cancel{A}H_S\right)+\left(A_E^- + A_S^-\right) \rightleftharpoons \left(\cancel{A}_E^- + \cancel{A}_S^-\right)+\left(AH_E + AH_S\right)$$

Si on veut ne pas tenir compte du solvant (E ou S) dans cet équilibre ,il faut que la combinaison des deux dissociations fasse disparaître dans l'écriture globale , les molécules de E et S qui participent à chacun des équilibres élémentaires .

Lorsqu'on observe un parallélisme de comportement entre plusieurs composés , cela doit être attribué à l'existence unique ou prépondérante d'un solvate de composition déterminées . Un tel solvate n'existe , en général , que sur une gamme limitée de milieux mixtes de composition variable (80) .

D'autre part , il est possible de vérifier la loi de HAMMETT dans de très nombreux milieux mixtes , mais on a souvent remarqué que les valeurs de σ déterminées dans l'eau , ne sont utilisables en milieu mixte que lorsque la solvatation n'affecte pas directement le substituant . De plus les valeurs proposées pour le rapport ${}^{S}\rho / {}^{E}\rho$ varient notablement selon les auteurs . La figure ci-dessous en donne un exemple .



IV - CONCLUSIONS :

La figure n° 51 relative aux ionisations d'acides carboxyliques dans des solvants purs , et la figure n° 54 correspondant aux mêmes acides en milieux mixtes , montrent :

- qu'on peut établir une relation de type HAMMETT en utilisant tous les substituants (droite n°1) Dans le cas des acides benzoïques , ${}^{S}B = 1,35$ si le solvant S est le méthanol pur .

- que , si au contraire , on examine les résultats d'un autre point de vue , pour des substituants identiques (ou très voisins : comme les halogènes qui sont souvent rejetés des corrélations de HAMMETT) , la corrélation est bien meilleure avec ${}^{S}B = 1$. Mais il faut alors admettre que

le terme ^{S}A peut varier (droites 2,3,4,5) .

Cela amène à définir plusieurs classes de substituants .

Nous conviendront de dire que les groupes admettant la même valeur de ^{S}A , correspondant à $^{S}B = I$, appartiennent à la même famille de solvatation .

Cela revient à considérer la relation (2) d'un double point de vue :

on attribue la même valeur de ^{S}A à tous les substituants . L'acide de référence est toujours le même (acide benzoïque par exemple) .

$$\boxed{p^{S}K = {}^{S}A + {}^{S}B_{*}p^{E}K}$$

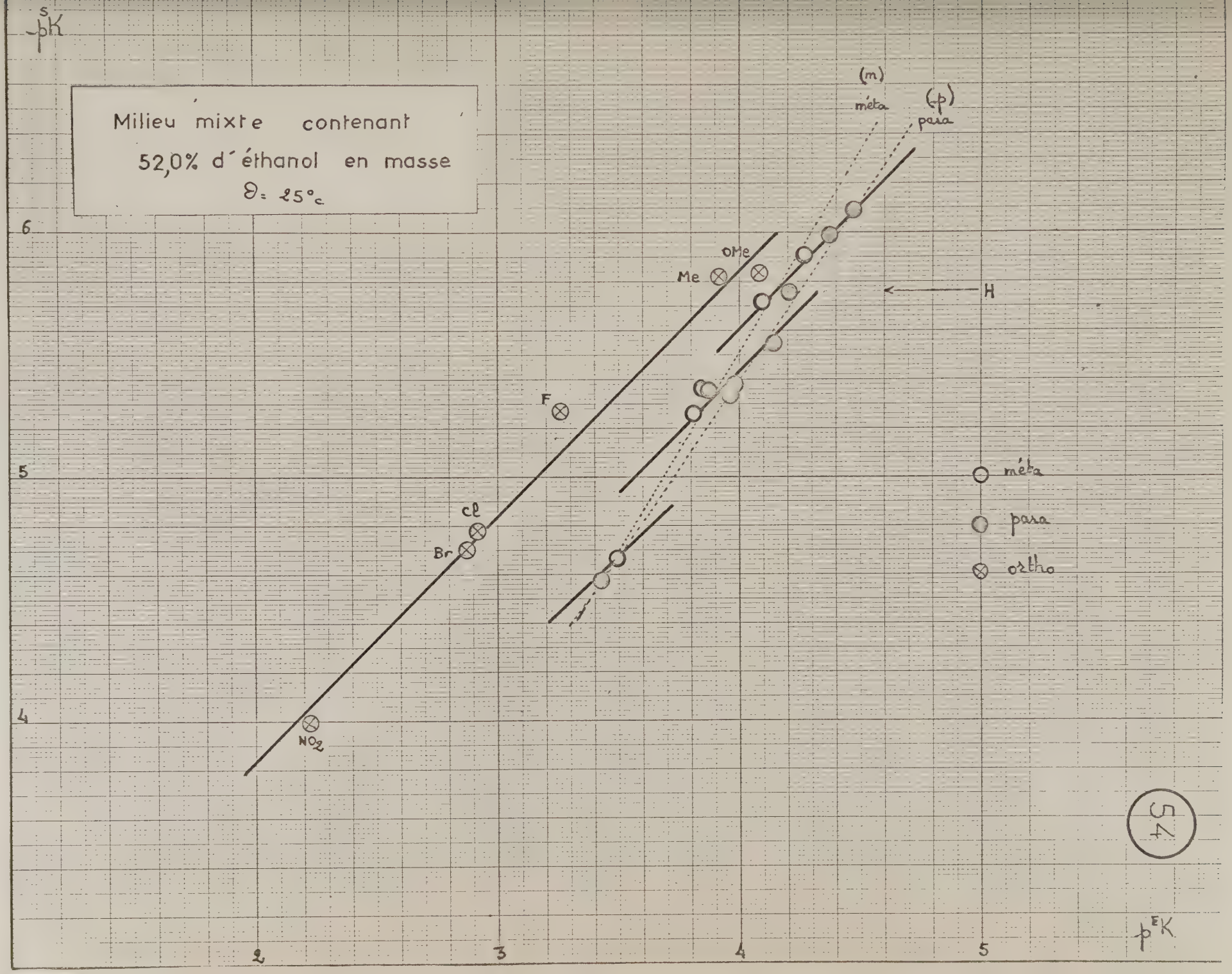
on définit plusieurs classes de solvatation par les valeurs de sA , ($^{S}B = I$) ; l'acide de référence ne pouvant , sans doute , pas toujours rendre compte de la solvatation particulière induite par les différents groupes .

Les figures n° 51 et 53 pour les solvants purs , et 54 pour les milieux mixtes , illustrent ces deux aspects , dans le cas des acides carboxyliques .
Les ionisations des nitrophénols (Figure n° 50) ou des nitroamines aromatiques (Figure n° 52) correspondent chacune à une seule famille de solvatation , au sens ainsi défini .

Les figures n° 51 , 53 , 54 révèlent que , lorsque les liaisons hydrogène entre le substituant et le groupe -COOH sont faibles , (il faut donc éliminer -F ou -OH de la comparaison) , les points représentatifs des dérivés substitués en position orto *se répartissent sur une droite de pente unité ($^{S}B = I$).*
Ceci permet d'attribuer la même classe de solvatation à tous les groupes considérés lorsqu'ils sont en ortho du centre réactif , aussi bien pour les couples de solvants purs eau-méthanol et eau-éthanol , que pour les couples mixtes eau-mélanges hydrométhanoliques ou éthanoliques .

L'utilisation d'une relation linéaire d'enthalpie libre dans un solvant pur ou mixte , revient à admettre que tous les produits introduits dans la comparaison appartiennent à la même série de solvatation , car l'écriture de la relation de HAMMETT pour tout milieu , implique l'examen de l'équilibre acide-base global sans faire intervenir le solvant .

Lorsque l'expérience montre que la loi de linéarité rend bien compte des modifications de réactivité , pour un nombre suffisant de dérivés , cela signifie :


Milieu mixte contenant
52,0% d'éthanol en masse
ϑ = 25°c
pK^S
pK^E
6
5
4
2
3
4
5
(m)
méta
(p)
para
H
Me
OMe
F
Cl
Br
NO2
méta
para
ortho
57

- soit que les produits étudiés sont solvatés de façon identique par les molécules du milieu environnant ,
- soit qu'il y a compensation entre les variations de solvatation des molécules et des ions , quel que soit le substituant considéré ,
- soit que les variations d'enthalpie libre attribuables à l'apparition ou à la disparition de molécules de solvant "libre" sont négligeables devant les variations d'enthalpie libre des produits dissous .

Dans le cas où la linéarité n'est pas respectée parfaitement , cela peut provenir de l'influence du solvant ; en effet , si on considère que la variation de la constante de réaction classique avec le milieu, peut être attribuée à des modifications intervenant au sein de la sphère de solvatation des particules , on est amené à distinguer deux types de solvatations limites :

a) Solvatation spécifique : ${}^{s}\Psi s$

L'affinité du solvant pour certains groupes peut entrainer la fixation quasi sélective de molécules organiques . C'est le cas des amines (78) .

Dans ce cas , l'effet de solvant porte essentiellement sur σ et non sur ρ . Ainsi , pour les acides carboxyliques ortho substitués , ρ varie assez peu (${}^{s}\rho \cong 1{,}00$) quand on passe de l'eau à l'alcool pur .

Cela signifie également que le remplacement de l'eau par l'éthanol -ou par le méthanol- a une influence faible sur la transmission des effets de substituants lorsque les groupes concernés sont assez proches l'un de l'autre . ERHENSON (179) était parvenu à une conclusion de ce type .

b) Solvatation non spécifique : ${}^{s}\Psi ns$

Les charges formelles ou réelles , portées par les particules étudiées , induisent la polarisation des molécules du solvant , et amènent à les inclure dans la coquille globale de solvatation .

Si l'on suppose que , dans ce cas , l'effet de solvant sur la valeur de ${}_{o}\Delta i$ pK peut être mis en facteur , on obtient une expression simplifiée semblable à celle proposée par THIROT ; mais une telle hypothèse oblige à considérer que la transmission de tous les effets électroniques est affectée de la même façon par le changement de solvant :

- conduction par les liaisons σ
- déplacement des orbitales π
- transmission par l'espace

Or les valeurs de ${}^{S}\Delta^{E}$ pK sont , en général , légérement plus faibles pour les dérivés para que pour

les dérivés méta (figure n° 54 droites m et p) .
La solvatation parait être défavorisée par la moins grande délocalisation électronique .
De plus , la transmission des effets de substituants chargés ($-NH_3^+$ et $-COO^-$ dans notre cas) ou $-COO^-$ et $-SO_3^-$ (118) ne peut être prévue simplement pour tous les milieux mixtes .

Par conséquent , il apparait que "l'effet de solvant " ne peut "être mis en facteur" dans l'équation de corrélation entre structure et réactivité .

C'est pourquoi nous proposons d'utiliser les relations d'enthalpie libre avec quelques précautions lors du changement de solvant , en employa t une équation de type 4 :

$$_{o}\Delta_{i}\ p^{S}K = E + {}^{S}\Psi_{s} + {}^{S}\Psi_{ns} \qquad \text{eq. (4)}$$

où E représente les effets électroniques de substituant , définis par des produits de type $\rho\sigma$.
La fonction ${}^{S}\Psi_{s}$ dépend du solvant et des substituants seuls.
La fonction ${}^{S}\Psi_{ns}$ dépend du solvant , des groupes fixés sur le squelette , du système T .

Les fonctions ${}^{S}\Psi$ étant normées en milieu aqueux , de telle façon que ${}^{E}\Psi = 0$ dans le cas des acides benzoïques substitués ; elles décriront les variationsde solvatation (spécifique ou non) lors du passage d'une solution aqueuse à un autre solvant .

Dans le cas général , pour une famille de substituants au sens large , deux termes de solvatation peuvent intervenir dans l'équation 4 . L'effet de solvant peut alors être difficilement estimé lors de l'application des relations complexes aux systèmes non benzéniques .

Par contre , lors de l'examen d'une famille de solvatation spécifique homogène - comme c'est le cas pour nos acides amino naphtoïques et hydroxy naphtoïques substitués dans diverses positions - on a :

$${}^{S}\Psi_{s} = {}^{S}C = \textit{constante ne dépendant que de S}$$

Si ${}^{S}\Psi_{ns}$ est peu affecté par le changement de position du substituant sur la molécule (les distances entre X et Y sont peu différentes pour de nombreuses positions de substitution du cycle naphtalénique) on a :

$${}^{S}\Psi_{ns} \cong \textit{Constante}$$

Pour deux substituants identiques , l'un en position i et l'autre en position j , on peut écrire :

$$\begin{cases} p^{E}K_{i} = E_{i} + {}^{E}C \\ p^{S}K_{i} = E_{i} + {}^{S}C \end{cases} \qquad \begin{cases} p^{E}K_{j} = E_{j} + {}^{E}C \\ p^{S}K_{j} = E_{j} + {}^{S}C \end{cases}$$

La comparaison de ces deux égalités donne :

$$p^{S}K_{i} = p^{E}K_{i} + {}^{S}\Delta^{E}C \quad \textit{ou encore} \quad {}^{S}\Delta^{E}pK_{i} = {}^{S}\Delta^{E}pK_{j}$$

ce qui correspond bien aux résultats obtenus , et justifie l'emploi des relations linéaires d'enthalpie libre , suivant les deux méthodes proposées .

CONCLUSION

Le problème que nous nous étions posé en abordant cette étude :

Détermination des structures d'amino acides aromatiques , à l'état solide , en solution aqueuse et en solution hydro-alcoolique ,

a été examiné sous deux aspects :

I°) analyse qualitative de l'état solide par spectrophotométrie infra-rouge :

- *Nous avons montré - à cette occasion - que les amino acides , qui sont zwittérioniques dans ces conditions , possèdent des caractéristiques spectroscopiques permettant de les identifier sans ambiguité .*
- *Nous présentons une table de corrélation permettant le dépouillement rapide et systématique des spectres d'acides isomères .*
- *Nous avons , enfin , proposé l'amorce d'une nouvelle méthode d'analyse des structures et des substitutions , en système benzénique ou naphtalénique par considération quantitative de l'influence des substituants sur la fréquence de certains vibrateurs γ (I C-H) .*

2°) analyse quantitative de l'équilibre de tautomérie entre molécules et zwittérions , dans l'eau et les milieux hydro-méthanoliques .

. *Pour cela , il fallait mettre en oeuvre des techniques expérimentales , ou des méthodes de calcul , qui ont été présentées dans le but de rassembler les divers procédés utilisables*

- *utilisation pratique des solvants mixtes eau - méthanol ,*
- *spectrophotométrie en ultra-violet à basse température (-120°c) en solution hydro-alcoolique ,*
- *calcul des constantes apparentes de dissociation de diacides à acidités voisines ,*
- *application des relations d'enthalpie libre (LFER) au calcul des constantes de dissociation .*

Cela nous a permis de déterminer les deux constantes apparentes de dissociation des acides amino -2 , -3 , -4 benzoïques , amino -3 , -4 , -5 , -6 , -8 naphtoïques-I et amino -I , -3 , -4 naphtoïques-2 , dans l'eau et neuf milieux mixtes eau-méthanol .

. *L'équilibre de tautomérie entre molécule (M) et zwittérion (Z) implique l'existence simultanée , dans la solution , des espèces M et Z . Ce mélange (M + Z) , que nous avons désigné par (X) , présente à l'égard des réactions acide-base , les mêmes caractéristiques qu'un corps pur .*

- *De tels systèmes n'avaient pu , jusqu'à présent, être résolus que dans certains cas particuliers, au moyen d'une hypothèse extra thermodynamique qui permet d'estimer l'une des constantes vraies de dissociation . Nous avons utilisé cette méthode (B) , et nous en avons proposé deux nouvelles (C) et (D) de ce type .*
- *Nous avons , d'autre part , développé une technique différente , et montré que l'usage d'une série de solvants mixtes permet de déplacer l'équilibre de tautomérie , et de doser le mélange X , ce qui nous a permis de résoudre le problème sans faire aucune approximation .*

Dans tous les cas , les résultats se sont trouvé être parfaitement concordants dans tous les milieux étudiés , et

nous avons précisé les limites de validité de ces méthodes

Nous avons pu en déduire les quatre constantes vraies de dissociation des amino acides étudiés , dans les divers solvants utilisés . L'équilibre de tautomérie a été précisé dans tous ces milieux .

II

Dans le but d'étendre notre compréhension du mécanisme de tautomérie , nous avons tenté de déplacer l'équilibre entre molécules et zwittérions , en suivant les transformations du mélange X "en continu" par :

- utilisation de solvants mixtes de teneur croissante en méthanol , à température ambiante ;
- enregistrement des spectres ultra-violet d'amino acides en solution hydro-méthanolique , sur une gamme de température très étendue (de +60° à -110°c) .

Cela nous a permis , dans certains cas :

- de calculer le spectre de la forme Z , à température ordinaire lorsque cette espèce n'existe pas seule , dans ces conditions ,
- de vérifier,expérimentalement , la concordance entre ce spectre calculé et celui du même produit , en milieu mixte , à très basse température,
- de préciser les grandeurs thermodynamiques fondamentales (ΔH et ΔS) liées à l'équilibre de tautomérie de deux acides (acides amino -5 et -8 naphtoïques-I) dans les mélanges d'eau et de méthanol .

III

Les résultats expérimentaux accumulés nous ont permis d'examiner deux aspects de l'utilisation des relations linéaires d'enthalpie libre

- prévision des constantes de dissociation ,
- emploi de solvants variés .

Nous avons montré que , de façon très satisfaisante , les valeurs du taux de zwittérions calculées correspondent aux déterminations

expérimentales .

Il nous a fallu , à ce sujet , émettre quelques réserves sur l'utilisation des valeurs de pK obtenues dans un milieu , pour calculer les pK des mêmes produits dans un autre solvant . Cela nous a amené à considérer plus généralement les solvants , purs ou mixtes eau-alccol , et nous avons proposé une utilisation différente des LFER pour tenir compte des "effets de solvant" de façon moins systématique .

BIBLIOGRAPHIE

abréviations utilisées :

AJC	= Aust. J. Chem.	JCS	= J. chem. Soc.
ANN	= Ann. chim. phys.	JOC	= J. org. chem.
BER	= Chem. Ber.	JPC	= J. phys. chem.
BSCF	= Bull. Soc. chim.	NBS	= J. Res. nation.Bur.Stand.
CA	= Chemical Abstracts	SPA	= Spectrochem. Acta
CJC	= Canadian J. Chem.	TFS	= Trans. Faraday Soc.
CRAS	= C. R. Acad. Sci.	ZE	= Z. Elektrochem.
JACS	= J. amer. chem. Soc.	ZPC	= Z. f. phys. chem.
JBC	= J. biol. chem.	HCA	= Helv. chim. Acta
JCP	= J. chim. phys.		

---

1 - E.Q. ADAMS , JACS , 38 , 1503 ,(1916)

2 - N. BJERRUM , ZPC ,104 , 147 ,(1923) et 106 , 219 ,(1923)

3 - E.J. COHN - J.T. EDSALL , Proteins, amino acids, peptides ,Reinhold New York (1943)

4 - R.A ROBINSON - A.I. BIGGS ,AJC , 10 , 128 ,(1957)

5 - R.A ROBINSON - R.H. STOKES , Electrolyte Solutions ,Butterworths London (1959)

6 - A. BRYSON - R.W. MATTHEWS , AJC , 14 , 237 ,(1961)

7 - A. BRYSON , JACS , 82 , 4852 et 4862 ,(1960)

8 - J. C. HALLE - F. TERRIER - R. SCHALL , CRAS , 270 C , 1684 ,(1970)

9 - R. GABORIAUD , CRAS , 270C , 1925 ,(1970)

10 - W.D. KUMLER , JOC , 20 , 700 ,(1955)

11 - G. THIROT , BSCF , n°9 , 3559 ,(1967)

12 - P.R. WELLS - W. ADCOCK , AJC , 18 , 1365 ,(1965)

13 - J. CLARK - D.D. PERRIN , Quart. Rev., 18 n° 3 , 295 ,(1964)

14 - H.D. Mc DANIELL - H.C. BROWN , JOC , 23 , 120 ,(1958)

15 - G. THIROT , BSCF , n° 5 , 1989 ,(1968)

16 - M.J.S. DEWAR - P.J. GRISDALE , JACS , 84 ,3539 à 3553 ,(1962)

17 - F.M. BERINGER -S. SANDS , JACS ? 75 , 3319 ,(1953)

18 - G.M. BRAUER - G. DURANY - H. ARGENTAR , NBS , 71 A , 379 ,(1967)

19 - HEDESTRAND , ZPC , 135 , 36 ,(1928)

20 - G. DEVOTO , Gazz. chim. Ital ., 63 , 247 ,(1933) et 64 , 371 ,(1934)

21 - H. HUNT - H.T. BRISCOE , JPC , 33 , 1495 ,(1929)

22 - M. EIGEN - E.M. EYRING , JACS , 84 , 3254 ,(1962)

23 - J.T. EDSALL - M.H. BLANCHARD , JACS , 55 , 2337 ,(1933)

24 - O. DE CORNINCK , ANN , 4 , 528 ,(1895)

25 - H.H. WEBER , Biochem. Z., 218 , 1 ,(1930)

26 - WEBER - NACHMANNSOHN , Biochem.Z., 204 , 215 ,(1929)

27 - E.J. COHN - T.L. Mc MEEKIN - J.T. EDSALL - M.H. BLANCHARD , JACS , 56 , 784 ,(1934)

28 - J. TRAUBE , Liebigs Ann., 290 , 43 ,(1896)

29 - J.J. CHRISTENSEN - D.P. WRATHALL - R.M. IZATT - D.O. TOLMAN , JPC , 71 , 3001 ,(1967)

30 - SCHULER - A. WOELDIKE , Z. naturforsch., 2a ,657 ,(1947)

31 - L. GOPAL - C.I. JOSE - A.B. BISWAS , SPA , 23 A , 513 ,(1967)

32 - A. GROULT , mémoire CNAM , Rouen (1968) , non publié

33 - I. MENTRE , rapport INSCI Rouen (1967) , non publié

34 - R. KUHN - W. OTTING - K. GEIDER , BER , 101 , 3597 ,(1968)

35 - P. LEGGATE - G.E. DUNN , CJC , 43 , 1158 ,(1965)

36 - R. KUHN - K. GEIDER , BER , 101 , 3587 ,(1968)

37 - L.K. CREAMER - A. FISCHER - B.R. MANN - J. PACKER - R.B. RICHARDS J. VAUGHAN , JOC , 26 , 3148 ,(1961)

38 - J. VIREY , Thèse Docteur-Ingénieur , Rouen , juillet 1969

39 - J.C. PAYAN , INSCI Rouen , communication personnelle

40 - E.P. SERJEANT , AJC , 22 , 1189 ,(1969)

41 - W.L. BRIGHT - H.T. BRISCOE , JPC , 787 ,(1932)

42 - I.M. KLOTZ - D.M. GRUEN , JACS , 67 , 843 ,(1945)

43 - H. SCHMID - H. SOFER - H. PLESCHBERGER , Monat. Chem.,98 , 353 ,(1966)

44 - E. UHLIG - K. DOERING , BER , 97 , 1127 ,(1964)

45 - H. HUNECKE , BER , 60 , 1451 ,(1927)

46 - E. UHLIG , BER , 93 , 2470 ,(1960)

47 - J. MAYER , Thèse Docteur-Ingénieur , Rouen , décembre 1969

48 - KUSTER , Z. anorg. chem., 13 , 135 ,(1897)

49 - BREDIG , ZE , 6 , 33 ,(1899)

50 - L. EBERT , ZPC , 121 ,385 ,(1926)

51 - J.M. VANDENBELT - C. HENRICH - S.G. VANDENBERG , Anal. chem.,25, 726 (1954)

52 - I. HAUSSER , Sitzungber.d.Heidelberger Akad.d.Wiss. n°6 (1935)

53 - J.T. EDSALL - J. WYMAN , JACS , 57 , 1964 ,(1935)

54 - J. WYMAN , Chem. Rev., 19 , 218 ,(1936)

55 - E.R.B. SMITH - P.K. SMITH , JBC , 117 , 209 ,(1937) ... 132 , 47 ,(1940) 135 , 273 ,(1940)

56 - P.K. SMITH - E.R.B. SMITH , JBC , 121 , 607 ,(1937) et 132 , 57 ,(1940)

57 - P.K. SMITH - A.C. TAYLOR - E.R.B. SMITH , JBC , 122 , 109 ,(1937)

58 - M.M. RICHARDS , JBC , 122 , 727 ,(1938)

59 - G. SCATCHARD - S.S. PRENTISS , JACS , 56 ,2314 ,(1934)

60 - N.F. HALL - M.R. SPRINKLE , JACS , 54 , 3469 ,(1932)

61 - G. KORTUM - W. VOGEL - K. ANDRUSSOV , Dissociation constants of organic acids in aqueous solutions , Butterworths ,(1961)

62 - J. JOHNSON , ZPC , 57 , 557 ,(1907)

63 - R. WEGSCHEIDER , Monat. chem., 16 , 153 ,(1895) et 23 , 287 ,(1902)

64 - KUHN - WASSERMANN , HCA , 11 , 3 ,(1928)

65 - R.F.M. SUREAU , BSCF , 622 ,(1956)

66 - R.A. ROBINSON , NBS , 68 A , n° 2 , 159 ,(1964)

67 - R.A. ROBINSON , NBS , 71 A , n° 3 , 213 ,(1967)

68 - A. FISCHER - G.J. SUTHERLAND - R.D. TOPDOM - J. VAUGHAN , JCS, 5948 , (1965)

69 - A. BRYSON - R.W. MATTHEWS , AJC , 401 , 16 ,(1963)

70 - I. MENTRE - R. GABORIAUD - R. SCHAAL , CRAS , 269 C , 1583 ,(1969)

71 - I. MENTRE - R. GABORIAUD - G. HUI BON HOA , CRAS , 268 C , 2332 ,(1969)

72 - G. HUI BON HOA - P. DOUZOU - A.M. MICHELSON , Biochim. biophys. Acta , 102 , 334 ,(1969)

73 - E. GRUNWALD - B.J. BERKOWITZ , JACS ,(1951), 73 , 4939

74 - G. HUI BON HOA - R. GABORIAUD - P. DOUZOU , CRAS , 270 C , 373 ,(1970)

75 - C.L. DE LIGNY - P.F.M. LUYCKX - A.A. WIENECKE , Rec. Trav. Chim. Pays-Bas (1960), 79 ; 699 et 713

76 - id .... (1960),79 , 713

77 - G. CHARLOT - B. TREMILLON , Les réactions chimiques dans les solvants et les sels fondus , Gauthier-Villars, Paris ,(1963)

78 - R. GABORIAUD , Thèse Paris (1967) , n° CNRS : AO-1408 voir aussi (89)

79 - I.M. KOLTHOFF - S. BRUCKENSTEIN , Treatise on analytical chemistry , Interscience Encyclopedia INC. , 1, 475, New York(1959)

80 - R. GABORIAUD - R. SCHAAL , JCP, 66 , n° 4 ,730 ,(1969)

81 - R. GABORIAUD , CRAS , 263 C , 911 ,(1969)

82 - E.E. SAGER - R.A ROBINSON - R.G. BATES , NBS , A 68 , 305 ,(1964)

83 - M. WOODHEAD - M. PAABO - R.A. ROBINSON - R.G. BATES ,NBS , A 69, 263,((1965)

84 - M. PAABO - R.G. BATES - R.A. ROBINSON , JPC , 70 , 247 ,(1966)

85 - J. JUILLARD , BSCF ,(1964), 3069

86 - B.J. THAMER - A.F. VOIGT ,JPC , 56 , 225 , (1952)

87 - KOK PENG ANG , JPC , 62 , 11oç ,(1958)

88 - MARCHLEWSKI - MAYER , Bull.Intern.acad.Pol., n° 3 A , 169 (1929) voir aussi : CA , 24 , 2052 ,(1930)

89 - R. GABORIAUD , ANN ,(1967),201

90 - J. AURIACOMBE - J.P. MOREL , CRAS ,(1968), 267 , 377

91 - K. LAUER , BER , 70 B , 1288 ,(1937)

92 - DIPPY - HUGHES - LAXTON , JCS , 1470 ,(1954)

93 - BETHMANN , ZPC , 5 , 385 ,(1890)

94 - A. BRYSON , TFS , 45 , 257 ,(1949)

95 - J.M. LOS - R.F. REKKER - C.H.T. TONSBEEK , Rec.Trav.chim. Pays Bas 86 , 60 ,(1967)

96 - A. BRYSON , TFS , 47 , 522,(1951)

97 - J. JUILLARD , BSCF , 1883 ,(1968)

98 - J. JUILLARD , Thèse Clermont-Ferrand (1968) série E-86

99 - KILPATRICK - ARENBERG , JACS , 75 , 3812 ,(1953)

100 - A.V. WILLI - W. MAYER , HCA , 39 , 318 ,(1956)

101 - BRYSON - DAVIES , JACS , 85 , 1933 ,(1963)

102 - BRYSON - DAVIES , Nature , 195 , 996 ,(1962)

103 - H.H. JAFFE , Chem. Rev., 53 , 191 ,(1953)

104 - R. GABORIAUD - I. MENTRE - R. SCHAAL , CRAS , 268 C ,1093 ,(1969)

105 - R. GABORIAUD , JCP , 66 , n° 1 , 10 ,(1969)

106 - D.D. PERRIN , AJC , 17 , 484 ,(1964)

107 - M.P. DEBEY , Thèse III° cycle , Paris janvier 1970

108 - M. HOJO - K. KATSURAKAWA - Z. YOSHIDA , T. Letters , n° 12, 1497,(1968)

109 - A. STREITWIESER Jr. - R.W. TAFT , Progress in Physical Organic Chemitry J. Wiley Ed., New York (1968) volume VI

110 - H.H. STROH - G. WESTPHAL , BER , 96 , 184 ,(1963)

111 - J. JUILLARD , BSCF , 5, 1727 ,(1966)

112 - J. JUILLARD - N. SIMONET , BSCF , n° 5 , 1883 ,(1968)

113 - C. MOREAU , BSCF , 31 ,(1968)

114 - F. TERRIER - F. MILLOT - R. SCHAAL , BSCF , n° 9 , 3002 ,(1969)

115 - F. TERRIER , ANN , n° 4 , 153 ,(1969)

116 - R. THUAIRE , BSCF , n° 12 , 3944 ,(1966)

117 - R. THUAIRE , CRAS , 267 C , 993 ,(1968)

118 - J. LELIEVRE- R. GABORIAUD - R. SCHAAL , JCP , 67 , n° 5 , 917 ,(1970)

119 - P.O. LUMME , Suomen Kemsist. , 30 B , 176 ,(1957)

120 - D. PELTIER - M. CONTI , CRAS , 244 , 2811 ,(1957)

121 - A.M. LIQUORI - A. RIPAMONTI , Gazz.chim.Ital., 85 , 578 ,(1955)

122 - S. KILPI - P. HARJANNE , Suomen Kemist., 21 B , 14 ,(1948)

123 - K. WINKELBLECH , ZPC , 36 , 564 ,(1901)

124 - B. HOLMBERG , ZPC , 62 , 708 ,(1907)

125 - H. LUNDEN , ZPC , 62 , 708 ,(1907)

126 - G. SCHWARZENBACH - A. WILLI - R.O. BACH , HCA , 30 , 1303 ,(1947)

127 - C.C. CLEAR - G.E.K. BRANCH , JOC , 2 , 522 ,(1938)

128 - I.M. HEILBRON - H.M. BUNBURY , Dictionnary of organic compounds Eyre - Spottiswood Ed., London (1943)

129 - D.J.G. IVES - P.D.P. MARSDEN , JCS , 649 ,(1965)

130 - A. ALBERT - G. GOLDACRE , Nature , 149 , 245 ,(1942)

131 - A.C. CUMMING , ZPC , 57 , 574 ,(1907)

132 - H. SVENSON , Acta chem. Scand., 16 , 456 ,(1962)

133 - K. MYRBAEK , Phys. Chem., 158 , 261 ,(1926)

134 - F.L. HAHN - R. KLOCKMANN , ZPC , 157 , 212 ,(1931)

135 - BADER , ZPC , 6 , 289 ,(1890)

136 - A.A. BOTHNER BY - A.I. MEDALIA , JACS , 74 , 4402 ,(1952)

137 - G.E.K. BRANCH - D.L. YOHROFF , JACS , 56 , 2568 ,(1934)

138 - G.W.K. CAVILL - N.A. GIBSON - R.S. NYHOLM , JCS , 2466 ,(1949)

139 - B. GUTBEZAHL - E. GRUNWALD , JACS , 75 , 559 ,(1953)

140 - B.S. SMOLYAKOV , CA , 66 , 32397 p

141 - J.F.J. DIPPY , Chem. Revs., 25 , 151 ,(1939)

142 - A.V. WILLI - J.F. STOKER , HCA , 38 , n° 5 , 1279 ,(1955)

143 - I.D. TABAGUA , Russ. J. of Pys. Chem., 7 , 37 ,(1963)

144 - E. GRUNWALD - B.J. BERKOWITZ , JACS , 73 , 4939 ,(1951)

145 - V.A. KOPTYUG - A.N. BEREZINA - V.P. PETROV , CA , 66 , 85366 j et 66 , 65308 p

146 - PRICE - MERTZ - WILSON , JACS , 76 , 5131 ,(1954)

147 - S. OAE - C.C. PRICE , JACS , 79 , 2547 ,(1957)

148 - E. BERLINER - E.H. WINICOV , JACS , 81 , 1630 ,(1959)

149 - R.C. FARMER - F.I. WARTH , JCS , 85 , 1713 ,(1904)

150 - J.D. ROBERTS - R.L. WEBB , JACS , 72 , 408 ,(1950)

151 - M. GILLOIS - P. RUMPF , BSCF , 112 ,(1954)

152 - R.N. BEALE , JCS , 4494 ,(1954)

153 - K. PEDERSEN , Kla. Danske Videnske Selskab , 14 , 9 ,(1937)

154 - A.L. BACARELLA - E. GRUNWALD , JOC , 20 , 747 ,(1955)

155 - J.C. JAMES - J.G. KNOX , TFS , 46 , 257 ,(1950)

156 - M.M. FICKLING - A. FISCHER - B.R. MANN - J. PACKER - J. VAUGHAN , JACS , 81 , 4226 ,(1959)

157 - L.A. FLEXER - L.P. HAMMETT - A. DINGWALL , JACS , 57 , 2103 ,(1935)

158 - D.D. PERRIN , Dissociation Constants of organic bases in aqueous solutions , Butterworths , London (1965)

159 - F. TERRIER , ANN , 4 , 153 ,(1969)

160 - A.L. BACARELLA - E. GRUNWALL - H.P. MARSHALL - E. LEE PURLEE , JOC , 20 , 747 ,(1955)

161 - H.N. PARTON - J. ROGERS , TFS , 38 , 238 ,(1942)

162 - J.F. COETZEE - C.D. RITCHIE , Solute-Solvent interactions
Dekker Edit. , New York (1969)
J.W. LARSON - L.G. HEPLER : Heats and Entropies of ionization
R.G. BATES : Medium effects and pH in non aqueous solvents

163 - G.C. PIMENTEL - A.L. Mc CLELLAN , The Hydrogen Bond , Freeman Ed. (1960)

164 - V.A. KOPTYUG - V.P. PETROV , CA , 62 ,(1965) , 7619 efg

165 - K. BOWDEN - D.C. PARKIN , CJC , 47 , 185 ,(1969)

166 - G. THIROT , Revue Ingénieurs EPCI ,(1965), 44 , 11 et 45 , 11

167 - G. THIROT , BSCF , 739 ,(1967)

168 - R.W. TAFT , JPC , 64 , 1805 ,(1960)

169 - V.A. KOPTYUG - V.P. PETROV - T.N. GERASIMOVA , CA , 62 , 7619 g (1965)

170 - L.P. HAMMETT , Physical organic chemistry , Mc Graw Hill ED., (1940)

171 - M. HOJO - Z. YOSHIDA , Kagaku no Ryoiki , 19 , 350 , 435 , 514 ,(1965)

172 - J. HERMANS - S.J. LEACH - H.A. SCHERAGA , JACS , 85 , 1390 ,(1963)

173 - N. MORI - Y. ASANO - T. IRIE - Y. TSUZUKI , Bull.chem.Soc. Japon ,
42 , 482 ,(1969)

174 - R. THUAIRE , BSCF , 67 , 1076 ,(1970)

175 - P.R. WELLS , Chem. Rev., 63 , 171 ,(1963)

176 - P.R. WELLS , Linear Free Energy Relationships . Acad. Press ,(1968)

177 - C.D. RITCHIE - E.S. LEWIS , JACS , 84 , 591 ,(1962)

178 - J.D. ROBERTS - W.T. MORELAND , JACS , 75 , 2167 et 637 (1953)

179 - S. EHRENSON , Progress in physical organic chemistry , vol. 2 , 195

180 - G. THIROT , communication personnelle , à paraitre

181 - A. TRAMER , JPC , 74 , 887 ,(1970)

182 - A. TRAMER , JCP , 239 ,(1970)

183 - A. TRAMER, J. Molecular Structure , 4 , 313 ,(1969)

.....

200 - I. MENTRE , 2° sujet de thèse , LFER en système naphtalénique .

.....

BIBLIOGRAPHIE INFRA - ROUGE

501 - C. CAULLET - A. VIREY - J.C. GENDRE - C. KIRSCHE - J. VIREY , CRAS,
264 C , 1800 ,(1967)

502 - L.J. BELLAMY , The I.R. spectra of complex molecules , Methuen Ed.
London (1962)

503 - G. DUYCKAERTS , Analyst , 84 , 201 ,(1959)

504 - I. GANGULY - C.I. JOSE - A.B. BISWAS , SPA , 24 A, 215 ,(1968)

505 - I. GOPAL - C.I. JOSE - A.B. BISWAS , SPA , 23 A , 513 ,(1967)
506 - L.V. BLARICOM - E.C. GILBERT , JACS , 61 , 3238 ,(1939)
507 - D. PELTIER - M.L. JOSIEN , CRAS , 248 , 1148 ,(1959)
508 - R. KUHN - W. OTTING - K. GEIDER , BER , 101 , 3597 ,(1968)
509 - J. BELLANATO , Anal. Soc. Esp. fis. quim., 62 ,(A), 1 ,(1966)
510 - J. BELLANATO , Opt. pur. appl. , 1 (30) ,(1968), 73
511 - J. BELLANATO , Opt. pur. appl. , 1 (2) ,(1968) , 85
512 - I. MENTRE , rapport 1967 INSCI Rouen , non publié
513 - A. GROULT , mémoire Ingénieur CNAM , Rouen 1968 , non publié
514 - BRIGODIOT - LEBAS , JCP , 62 , 347 ,(1965)
515 - D.B. SCULLY - D.H. WIFFEN , SPA, 16 , 1409 ,(1960)
516 - D.E. FREEMANN - I.G ROSS , SPA , 16 , 1393 ,(1960)
517 - E.R. LIPPINCOTT - E.J. O'REILLY , JCP , 23 n° 2 , 238 ,(1965)
518 - H. LUTHER - G. BRANDES et coll. , ZE , 59 , 1012 ,(1955)
519 - W. BRUHN - R. MECKE , ZE , 62 , 441 ,(1958)
520 - G.C. PIMENTEL , JCP , 19 , 1535 ,(1951)
521 - D.B. SCULLY - D.H. WIFFEN , J. Mol. Spektr. , 1 , 257 ,(1957)
522 - E.W. SCHMIDT , ZE , 62 , 1005 ,(1958)
523 - W.B. PERSON - G.C. PIMENTEL - O. SCHNEPP , JCP , 23 , 230 ,(1955)
524 - H. LUTHER - K. FELDMANN - B. HAMPEL , ZE , 59 , 1018 ,(1955)
525 - W.B. PERSON - G.C. PIMENTEL , JCP , 20 , 1913 ,(1952)
526 - S.S. MITRA - H.J. BERNSTEIN , CJC , 37 , 553, (1959)
527 - G.C. PIMENTEL - A.L. Mc CLELLAN , JCP , 20 , 270 ,(1957)
528 - A. CLAUSTRE - J.C. GENDRE - C. KIRSCHE - J. VIREY , } rapport non publié
529 - J.P DHAINAUT - J. MAYER - J.C. PAYAN , } INSCI Rouen
530 - H. LUTHER - J. DREWITZ , ZE , 66 , 546 , (1962)
531 - N. CLAVERIE - C. GARRIGOU LAGRANGE , JCP , 61 , 889 ,(1964)
532 - N. LECALVE CLAVERIE , ANN , 10 , 5 ,(1965)
533 - M. St FLETT , Caracteristic frequencies of chemical groups in the I.R., Elsevier ,(1963)
534 - J. LECOMTE , Handbuch der Physik , tome 26 , 244 à 937 , Spinger Verlag (1958)
535 - M.M. DAVIES - G.B.B.M. SUTHERLAND , JCP , 6 , 755 ,(1938)
536 - A.M. BUSWELL - W.H. RODEBUSH - M.F. ROY , JACS , 60 , 2239 ,(1938)
537 - S. BRATOZ - D. HAZI - N. SHEPPARD , SPA , 8 , 249 ,(1956)
538 - M. TSUBOI - T. TAKENISHI - A. NAKAMURA , SPA , 19 , 271 ,(1963)
539 - J. VIREY , Thèse Docteur Ingénieur , Rouen 1969 ,
540 - A.I.M. RAE - E.N. MASLEN , Acta crystallog.,18 , 301 ,(1965)
541 - S.R. HALL - E.N. MASLEN , Acta crystallog., 15 , 1285 ,(1962)
542 - S.R. HALL - E.N. MASLEN , Acta crystallog., 22 , 216 ,(1967)

543 - A.D. CROSS , Introduction to practical I.R. spectroscopy , Butterworths 2° Edition , London , (1964)

544 - P.J. KRUEGER - H.W. THOMPSON , Proc. Roy. Soc. (1959) , A 250, 22

545 - J. MAYER , Thèse Docteur Ingénieur , Rouen 1969

546 - J.G. HAWKINS - E.R. WARD - D.H. WIFFEN , SPA , 10 , 105 ,(1957)

547 - N. CLAVERIE - P. DIZABO - C. GARRIGOU LAGRANGE - M.L. JOSIEN , JCP , 60 , 746 ,(1963)

548 - R.L. WERNER - W. KENNARD - D. RAYSON , AJC , 8 , 346 ,(1955)

549 - I. MENTRE , rapport DEA chimie organique Rouen 1968 , non publié

550 - C. CAULLET - J. MAYER - I. MENTRE - J. VIREY , CRAS , 268 B , 1237 , (1969)

551 - L.J. BELLAMY , JCS , 2818 ,(1955)

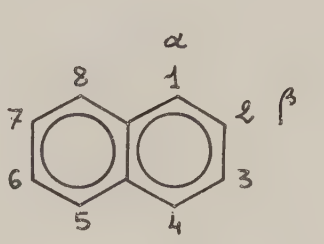
552 - OKAZAKI - ISHIKAWA , CA , 51 , 8050 ,(1957)

ABREVIATIONS :

L.F.E.R = Relation linéaire d'enthalpie libre
I.R = Infra - Rouge
U.V. = Ultra - Violet

NOMENCLATURE :

NAPHTALENE :



positions 1,4,5,8 ... sommets α
positions 2,3,6,7 ... sommets β

substitution 1-2 ou -3 .. ortho
substitution 1-8 ..... péri

X = substituant
Y = centre réactif
Y = substrat organique

AH = acide ou groupe fonctionnel d'ionisation $AH \rightleftharpoons A^- + H^+$
B = base ou groupe fonctionnel d'ionisation $H^+ + B \rightleftharpoons BH^+$

I^+ = ion $^+H_3N\text{-}T\text{-}COOH$ I^- = ion $H_2N\text{-}T\text{-}COO^-$

M = molécule $H_2N\text{-}T\text{-}COOH$ Z = zwittérion $^+H_3N\text{-}T\text{-}COO^-$

SYMBOLES :

ν = fréquence (en cm^{-1} , I.R)
λ = longueur d'onde (en nm , U.V)
θ = température (en °c.)
d = densité optique
ε = coefficient d'absorption molaire
c = concentration
t = teneur en zwittérions dans le mélange
ν = vibration de valence (IR)
γ = vibration hors du plan ("bending" IR)
ρ = vibration " rocking" (IR)
ω = vibration " wagging" (IR)
δ = vibration de déformation de liaison (IR)

(i) = activité du constituant i
[i] = concentration " " "
${}^s\gamma_i$ = coefficient d'activité de la particule i dans s

ΔH = enthalpie de réaction
ΔS = entropie de réaction
ΔG = enthalpie libre " "

$r = \frac{[BASE]}{[ACIDE]}$

$pK^* = pH - \log r$

$pK' = -\log[H^+] - \log r$

${}^SE$ = F.E.M dans le solvant S

$${}_o\Delta_i\, pK = pK_o - pK_i$$

$${}^S\Delta^E\, pK = p^SK - p^EK$$

${}^SK_i$ = constante de dissociation relative à l'équilibre i dans S

annexe-1

MATERIEL et TECHNIQUES

DOMAINE INFRA-ROUGE :

Les spectres infra-rouge ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre LEITZ-111-G , avec l'air pour référence . Le domaine étudié s'étend de 550 à 4000 cm^{-1} . La précision des mesures varie de 10 cm^{-1} à 3000 cm^{-1} , à 2 cm^{-1} vers 600 cm^{-1} .

La détermination plus précise des nombres d'onde des bandes d'absorption , et leurs déplacements sous l'influence des substituants , a été réalisée grâce à un spectrophotomètre BECKMANN de type IR-11 (avec monochromateur IR-12 à réseau) . L'étalonnage dans la zone de fréquence utilisée est réalisé avec un film de polystyrène . La vitesse de défilement choisie (0,9 cm^{-1} par minute à 900 cm^{-1} et 18 cm^{-1} par minute à 3200 cm^{-1}) permet d'obtenir une incertitude expérimentale inférieure à 1 cm^{-1} dans le premier cas , et inférieure à 2 cm^{-1} dans le second .

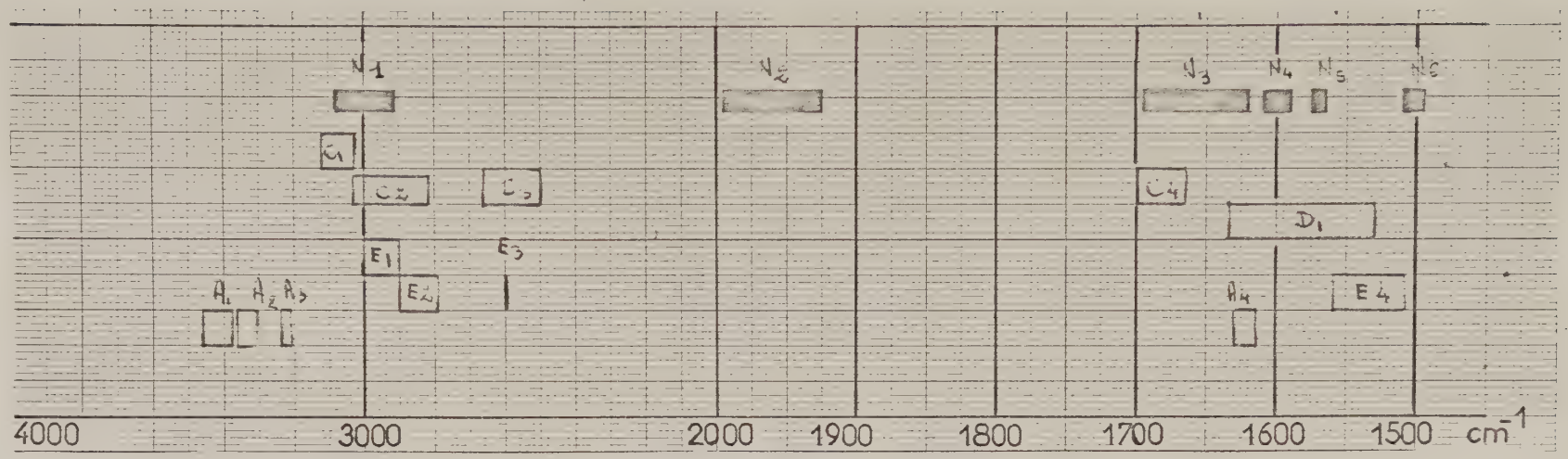
Tous les échantillons ont été étudiés sous forme de dispersion fine de 2 à 3 mg de produit sec solide , dans une pastille vitrifiée de 1 g de bromure de potassium anhydre .

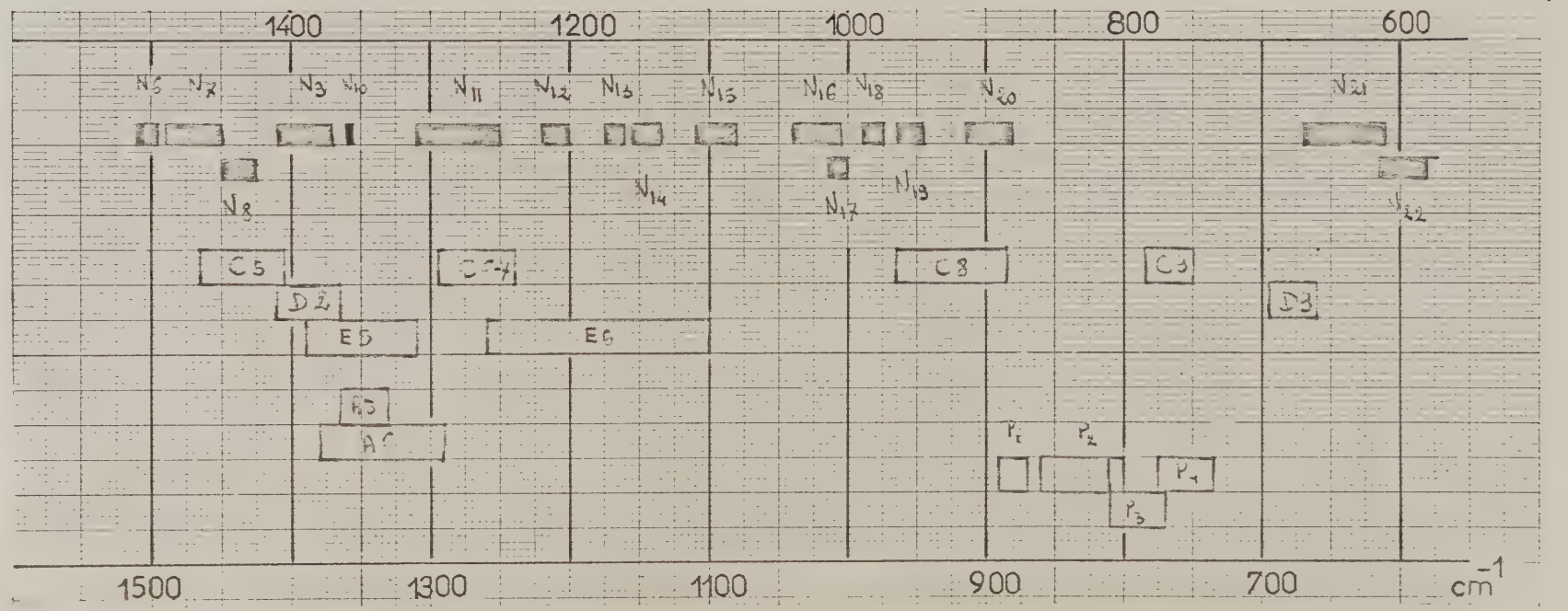
DOMAINE ULTRA-VIOLET :

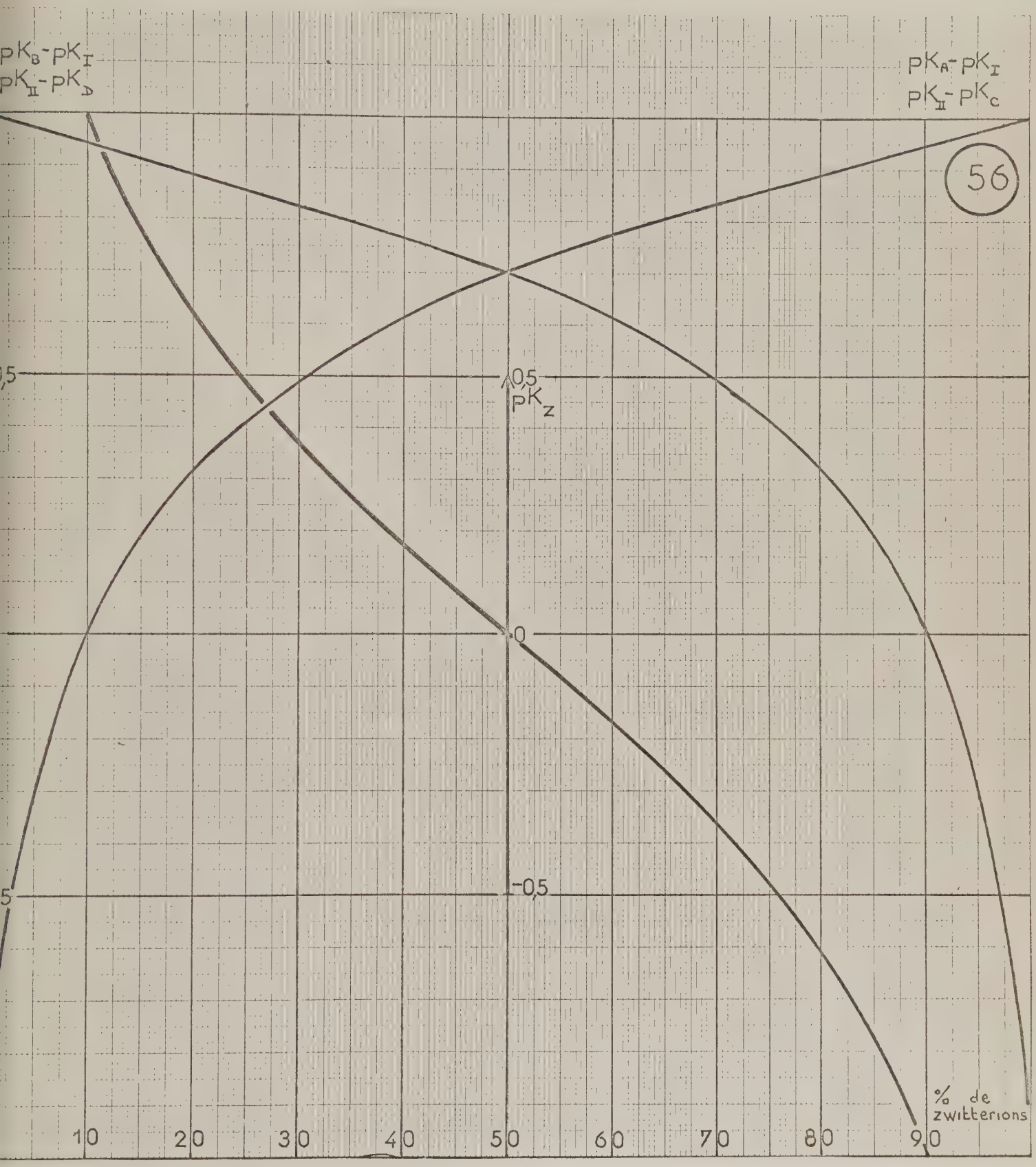
Les spectres UV , en solutions aqueuses ou hydrométhanoliques , à 20°c ont été enregistrés à l'aide des spectrophotomètres BECKMANN DK-11-B ,DB , DB-G . Certains spectres , plus précis , ont été tracés point par point avec les mesures effectuées sur BECKMANN DU-11 .
Ces appareils ont été utilisés avec des cellules fermées de 1 cm d'épaisseur , en quartz , en ambiance thermostatée à 20° c .

Les spectres UV obtenus à basse température , ont été tracés grâce à un spectrophotomètre CARY 15 muni d'une chambre transparente , spéciale pour le refroidissement des solutions par passage d'azote gazeux froid . Cet appareil a été mis à notre disposition par M. DOUZOU et ses chercheurs travaillant dans l'équipe de M.PULMANN à l'Institut de Biologie Physico-Chimique (voir les références 71 à 74 ,107) .

table de corrélation des absorptions I.R. des dérivés naphtaléniques






pK_B - pK_I
pK_II - pK_D
pK_A - pK_I
pK_II - pK_C
56
0,5
pK_Z
0
-0,5
% de zwitterions
10
20
30
40
50
60
70
80
90

PREPARATION DES PRODUITS

I -ORIGINE DES PRODUITS ETUDIES :

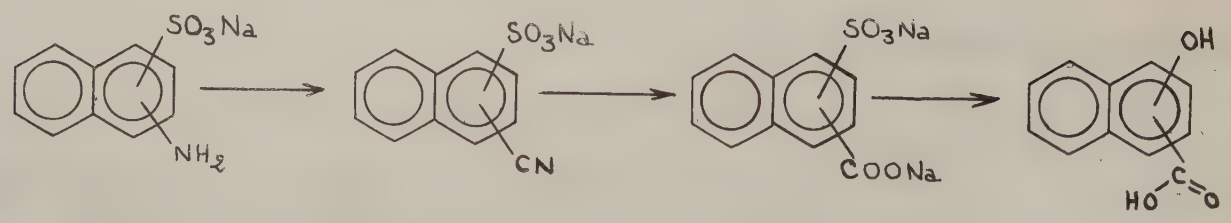
Les acides amino- et hydroxy- benzoïques sont des produits du commerce .
Les acides hydroxy-2 naphtoïques-1 , hydroxy-1 et -3 naphtoïques -2 nous ont été fournis par les Ets BAYER A.G. , ce dernier nous a été également fournis par les sociétés FMC.SA et SANDOZ .
L'acide amino-3 naphtoïque-2 nous a été fournis par la FMC.S.A.

Les acides hydroxy-5,-6,-7,-8 naphtoïque-1
hydroxy-5,-6,-7,-8 naphtoïque-2
amino -3,-4,-5,-6,-8 naphtoïque-1
amino -1,-3,-4 naphtoïque -2
ont été préparés spécialement pour cette étude .

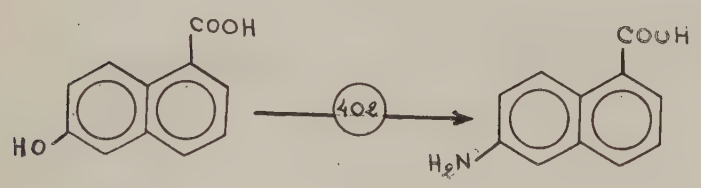
II - BIBLIOGRAPHIE DES PREPARATIONS :

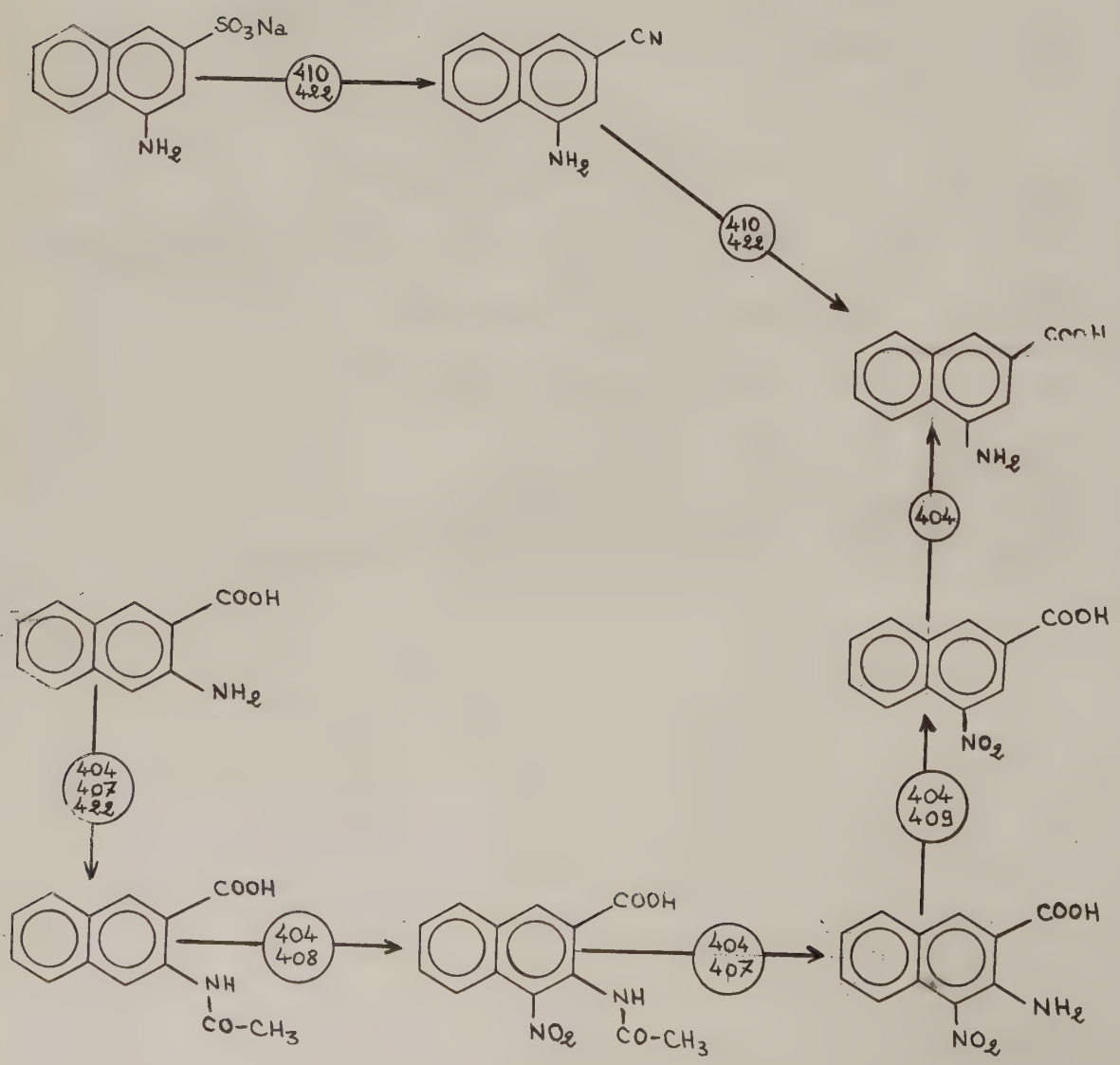
401 - F.A. ROYLE - J.A. SCHEDLER ,J.Chem.Soc.,(1923) ,1641
C. BUTLER - F.A. ROYLE ,J.CHEM.Soc.,(1923) , 1649
402 - H.A. HARRISON - F.A. ROYLE ,J.Chem.Soc.,(1926), 84
GOLDSTEIN - FISCHER ,Helv.Chim.Acta ,(1938),21, 1519
403 - I.G. FARBEN ,brevets DRP.622308 (1934) Chem.Abs.,30,(P) 1391
404 - A. GROULT , mémoire Ingénieur CNAM Rouen 1968 non publié
405 - FIERZ-DAVID - MANNHARDT ,Helv.Chim.Acta ,20,(1937) , 1024
406 - LESSER , A. 402 ,(1914) , 31
407 - B.E. CROSS - H.D.K. DREW ,J.Chem.Soc.,(1949) 1532
408 - W.F. BEECH - N. LEGG , J.Chem.Soc.,(1950),961
409 - H.H. HODGSON - J. WALKER ,J.Chem.Soc.,(1933), 1620
410 - BRADBROOK - LINSTEAD , J.Chem.Soc.,(1936),1739
411 - GRAEBE - BRIONES,A. 327 ,(1903),77
412 - G.J.LEUCK -R.P.PERKINS -F.C.WHITMORE ,J.Amer.Chem.Soc.,(1929),51,1834
413 - GRAEBE - GFELLER ,Ber.,25,(1892),652
414 - FRIEDLAENDER - WEISBERG , Ber.,28,(1895),1842
415 - A.G. ECKSTRAND , J.Pr.,(2),38,244
416 - OKAZAKI -ISHIKAWA ,Chem.Abs.,51,(1957),8050 - 8051
417 - A.G. ECKSTRAND , J. Pr.,(2),38,180
418 - BRAMBERGER - PHILIP ,Ber.,20, 243
419 - FRIEDLAENDER - WOROSHZOW , A.,388, 20
420 - ANSELM - ZUCKMAYER , Ber.,32,(1899),3283
421 - KATO - HASHIMOTO , Chem. Abs.,51,(1957),8051
422 - I.MENTRE , rapport 4° année ,INSCI Rouen ,(1967), non publié

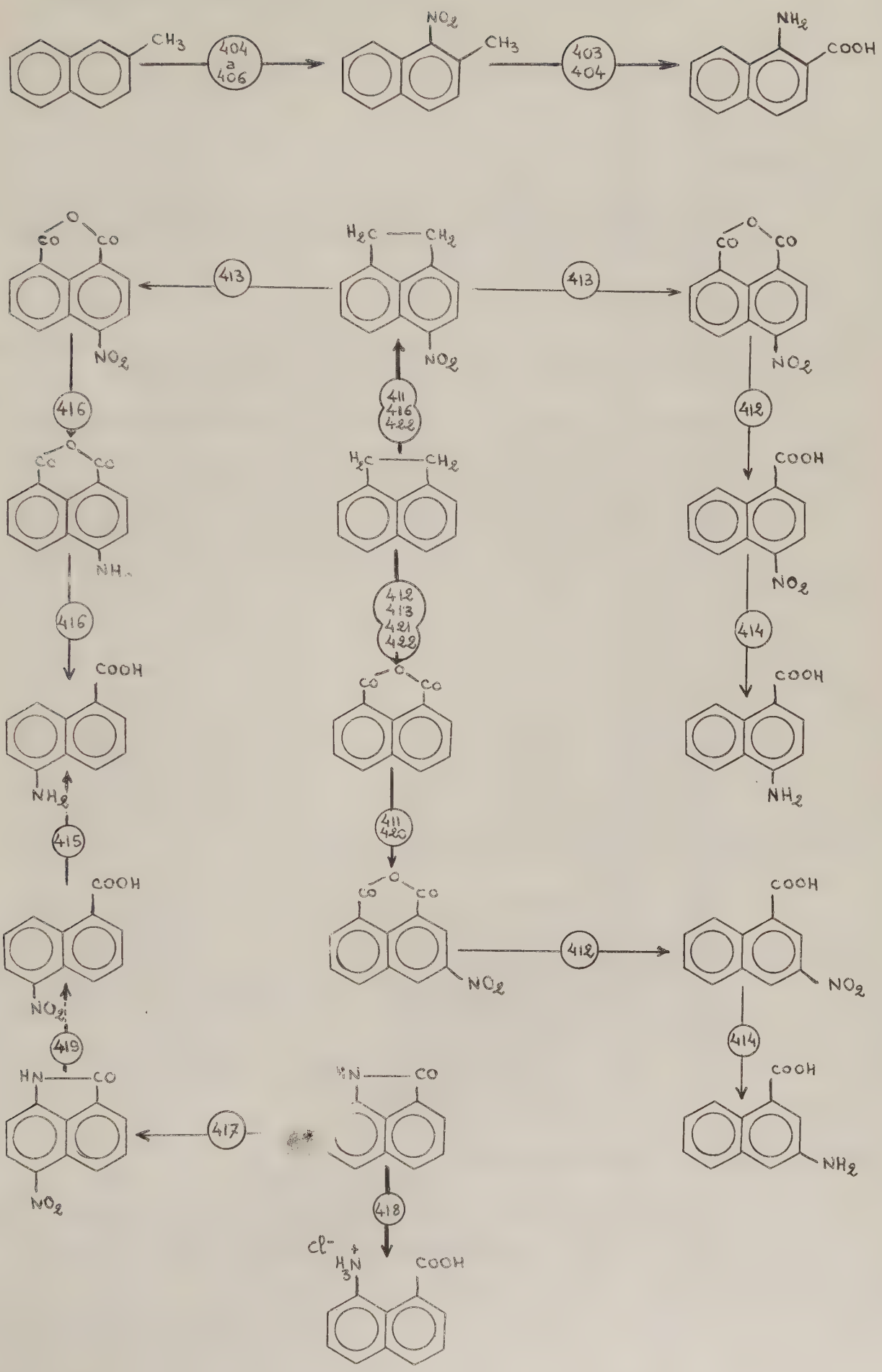
1° - PREPARATION DES DERIVES HYDROXYLES (ref.401) :



2° - PREPARATIONS DES DERIVES AMINES :






CH3
404 a 406
NO2
CH3
403 404
NH2
COOH
413
413
H2C — CH2
NO2
CO
CO
O
416
411 416 422
412
COOH
NH2
416
412 413 421 422
414
COOH
NH2
415
411 420
412
COOH
NO2
419
417
418
Cl-
H3N+
COOH

PREPARATION DES SOLUTIONS

I - METHANOL :

Le méthanol utilisé est du méthanol " pur commercial " purifié par distillation fractionnée , après reflux , pendant plusieurs heures sur calcium (159) .

II - SOLVANTS MIXTES :

Les solutions mixtes sont préparées par mélange d'eau et de méthanol . Elles ont été obtenues de la façon suivante :

dans une fiole jaugée de 10 ml			
symbole du solvant mixte	volume de MeOH ml	volume d'eau ml	% en masse de MeOH à 20°
E	0	qsp 10 ml	0
S 1	1	"	8,2
S 2	2	"	16,4
S 3	3	"	25,0
S 4	4	"	34,1
S 5	5	"	43,2
S 6	6	"	53,0
S 7	7	"	63,6
S 8	8	"	74,6
S 9	qsp 10 ml	1	87,7
S 9,5	"	0,5	93,9

III - PREPARATION D'UNE SOLUTION TAMPON ACETIQUE :

Une solution aqueuse d'acide acétique 2 M a été réalisée par pesée . A partir de cette solution mère , on a obtenu des mélanges tampons en solution aqueuse de pH variés , par addition de soude et d'acide chlorhydrique (Tableau C-1) . Ces solutions , de force ionique 0,1 M ont permis de réaliser des solutions tamponnées à une force ionique de 0,01 M en milieu mixte .
Ainsi , le tampon Ao en milieu S5 correspond à :

{ 1 ml de solution stock Ao μ = 0,1 M
{ 5 ml de méthanol anhydre
{ eau qsp 10 ml

IV - TAMPONS UTILISES EN REFERENCE :

Les tampons utilisés comme références sont ceux tirés des travaux de GABORIAUD (81) : acétate , mandélate , collidinium , pyridinium , et des travaux de DE LIGNY (75,76) : Oxalate I et succinate .

Tableau A

acide	milieu	Spectrophotométrie en milieu tamponné	Potentiométrie 0,01 M $\mu =$	Potentiométrie 0,002 M $\mu =$	moyenne	pK $\mu = 0$	λ nm
	Eau	3,68 3,69 3,70			3,68	3,72	
	S 1	3,82 3,85 3,88			3,85	3,90	
	S 2	4,07 4,06			4,07	4,12	
	S 3	4,26 4,27			4,27	4,32	
NA-1	S 4	4,56 4,51		4,58	4,54	4,60	310
	S 5	4,78 4,77	4,78	4,80	4,77	4,83	
	S 6	5,04 5,03	5,04	5,08	5,03	5,10	
	S 7	5,32 5,30	5,33	5,34	5,32	5,40	
	S 8	5,67 5,61	5,66	5,70	5,64	5,74	
	S 9	6,44 6,37	6,44	6,48	6,42	6,53	
	S 9,5	6,91 6,95	6,95	6,98	6,94	7,07	
	Eau	4,13 4,13 4,15 4,12			4,13	4,16	
	S 1	4,38 4,36 4,32 4,34			4,35	4,40	$\lambda_1 =$
	S 2	4,46 4,47 4,46 4,48			4,47	4,52	322
	S 3	4,70 4,65 4,69 4,66			4,68	4,73	
NA-2	S 4	4,96 4,94 4,96 4,95		4,98	4,96	5,02	
	S 5	5,17 5,16 5,15 5,12	5,12	5,14	5,15	5,21	$\lambda_2 =$
	S 6	5,36 5,34 5,35 5,33	5,35	5,40	5,35	5,42	336
	S 7	5,61 5,62 5,58 5,60	5,64	5,66	5,61	5,69	
	S 8	6,02 6,02 5,98 6,00	6,02	6,05	6,00	6,09	
	S 9	6,78 6,76 6,79 6,78	6,78	6,81	6,77	6,88	
	S 9,5	7,30 7,27 7,35 7,31	7,33	7,36	7,31	7,44	
	Eau	4,03 4,04			4,03	3,99	
	S 1	4,06 3,98			4,02	3,97	
	S 2	3,96 3,98			3,97	3,92	
	S 3	3,88			3,88	3,83	
NB-1	S 4	3,82		3,80	3,82	3,76	310
	S 5	3,80	3,80	3,74	3,80	3,74	
	S 6	3,69 3,67	3,67	3,64	3,68	3,61	
	S 7	3,68 3,62	3,64	3,60	3,64	3,56	
	S 8	3,69 3,60	3,68	3,62	3,66	3,57	
	S 9	3,83 3,83	3,85	3,78	3,83	3,72	
	S 9,5	4,08 4,05	4,04	4,00	4,06	3,93	
	Eau	4,19 4,20 4,22			4,20	4,16	
	S 1	4,23 4,21			4,21	4,16	
	S 2	4,15 4,11			4,12	4,07	
	S 3	4,07 4,04			4,06	4,01	
NB-2	S 4	3,97		3,95	3,97	3,91	340
	S 5	3,88 3,83	3,86	3,83	3,86	3,80	
	S 6	3,74 3,86 3,82	3,78	3,75	3,80	3,73	
	S 7	3,83 3,77	3,76	3,73	3,78	3,70	
	S 8	3,79 3,79	3,78	3,74	3,78	3,69	
	S 9	4,03 3,98	3,96	3,96	3,98	3,87	
	S 9,5	4,14 4,15	4,15	4,16	4,15	4,05	

NA-1 : pK de l'acide naphtoïque-1

NA-2 : pK de l'acide naphtoïque-2

NB-1 : pK de l'ion naphtylamonium-1

NB-2 : pK de l'ion naphtylamonium-2

Tableau B

technique	constantes	méthode	conditions d'étude	Eau	S 1	S 2	S 3	S 4	S 5	S 6	S 7	S 8	S 9
MESURES SPECTROPHOTOMETRIQUES	DETERMINATION DE pK'_I	$\alpha = \beta$	nm λ_α nm λ_β n	287 324 1	284 318 1	280 316 1							
		itérations	nm λ_1 nm λ_2 n i	287 324 1 2	284 318 1 2	280 316 1 2	278 314 1 2	277 312 1 2					
		acidités sépar.	nm λ_1 nm λ_2 n							300 370 8	300 370 7	300 370 4	300 370 5
		extra.	nm λ n 1000.D⊖ 1000.Dm 1000.D⊗	300,0 28 802 609 552	302,2 28 798 584 513	302,5 28 793 554 475	302,7 28 790 534 454	303,0 28 786 526 460	303,3 28 784 506 448	303,5 28 784 470 436	303,8 . 784	304,4 . 784	305,0 . 790
	DETERMINATION DE pK'_{II}	acidités sépar.	nm λ_1 nm λ_2 n							300 370 12	300 370 14	300 370 12	300 370 14
		itérations	nm λ_1 nm λ_2 n i	287 324 1 2	284 318 1 2	280 316 1 2	278 314 1 2	277 312 1 2					
		$\alpha = \beta$	nm λ_α nm λ_β n	287 324 1	284 318 1	280 316 1							
MESURES POTENTIOMETRIQUES		pK'_I	1000.Co n i	↗	↗	↗	4 1 3	4 2 3	20 2 2	20 2 .	20 2 .	20 2 .	20 2 .
		pK'_{II}	1000.Co n i	↗	↗	↗	4 1 3	4 2 3	20 2 2	20 2 .	20 2 .	20 2 .	20 2 .

n = nombre de mesures - i = nombre d'itérations - extra. = méthode d'extrapolation

Dm = $D_{minimum}$

p^sH des tampons pour des teneurs variables en méthanol

milieu / tampons	So = E	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9
Oxalique	2,15	2,18	2,22	2,27	2,33	2,40	2,50	2,63	2,91	3,57
Mandélique	3,45	3,62	3,77	3,94	4,14	4,33	4,56	4,84	5,15	5,91
Succinique	4,12	4,27	4,42	4,58	4,76	4,93	5,12	5,38	5,75	6,53
Acétique	4,75	4,86	4,97	5,09	5,25	5,45	5,66	5,94	6,27	7,04
Collidine	7,30	7,21	7,10	6,95	6,75	6,50	6,27	6,01	5,91	6,01
Pyridine	5,23	5,18	5,03	4,86	4,68	4,49	4,29	4,08	3,93	3,96
C4	2,38	2,47	2,56	2,66	2,77	2,87	3,00	3,21	3,54	4,34
C3	2,45	2,57	2,67	2,80	2,94	3,05	3,22	3,45	3,84	4,68
C2	2,56	2,68	2,82	2,95	3,10	3,24	3,40	3,65	4,07	4,90
C	2,68	2,82	2,95	3,10	3,26	3,41	3,58	3,86	4,25	5,11
C	2,84	2,98	3,12	3,28	3,44	3,60	3,75	4,00	4,40	5,27
L 4	2,80	2,96	3,10	3,25	3,42	3,57	3,76	4,00	4,42	5,22
L 3,5	3,00	3,15	3,29	3,45	3,62	3,77	3,95	4,22	4,63	5,40
L 3	3,12	3,27	3,43	3,60	3,76	3,91	4,12	4,39	4,80	5,59
L 2,5	3,29	3,45	3,61	3,78	3,96	4,13	4,30	4,57	4,98	5,78
L 2	3,40	3,75	3,73	3,90	4,09	4,28	4,44	4,72	5,12	5,95
L 1,5	3,59	3,89	3,91	4,08	4,26	4,45	4,61	4,88	5,26	6,06
L 1	75	4,02	4,05	4,22	4,40	4,57	4,74	5,00	5,40	6,20
L o,5	3,85	4,18	4,18	4,35	4,52	4,70	4,89	5,15	5,51	6,33
L o	4,03	4,18	4,33	4,49	4,67	4,81	5,00	5,27	5,60	6,47
A 4	3,65	3,81	3,97	4,13	4,31	4,50	4,65	4,93	5,31	6,09
A 3,5	3,85	4,02	4,18	4,35	4,52	4,70	4,88	5,16	5,50	6,29
A 3	4,12	4,27	4,40	4,54	4,70	4,86	5,01	5,29	5,67	6,43
A 2,5	4,28	4,42	4,55	4,68	4,83	4,97	5,13	5,41	5,79	6,53
A 2	4,38	4,53	4,65	4,80	4,92	5,07	5,23	5,51	5,89	6,65
A 1,5	4,47	4,61	4,73	4,86	5,01	5,18	5,35	5,62	5,98	6,78
A 1	4,55	4,68	4,80	4,94	5,10	5,27	5,45	5,70	6,05	6,86
A o,5	4,63	4,76	4,90	5,02	5,19	5,37	5,55	5,81	6,14	6,93
A o	4,75	4,86	4,97	5,09	5,25	5,45	5,66	5,94	6,27	7,04

Tableau C

Tableau D

valeurs de pK à force ionique nulle , à 25°c
données de la littérature

solvant	acides carboxyliques B	N 1	N 2	ref.
eau	4,20	3,70	4,16	61
		3,69	4,17	91
		3,69	4,12	92
		3,69	4,17	93
	4,20	3,64		37
			4,28	135
	4,30			136
	4,18			137
	4,21			138
	4,19			139
	4,16			51
	4,20			140
	4,20			141
	3,99			142
Solvants hydro-organiques :				
EtOH 100 %	10,14			143
	10,25			144
	10,22			116
EtOH v/v	5,57	5,47	5,66	12
	5,74	5,54		16
		5,54	5,63	145
EtOH 78,1 %	6,37	6,13		146
	6,70	6,25	6,30	147
EtOH 55 %	5,83			17
BCS v/v	5,89	5,89	5,95	148

solvant	ions amoniums A	N 1	N 2	ref.
eau		3,94	4,20	68
	4,59	3,92	4,16	7
	4,58	3,92	4,11	60
		3,92	4,27	149
	4,63			139
	4,51			64
	4,57			150
	4,58			151
	4,58			152
	4,59			153
	4,63			154
	4,63			155
	4,63			156
	4,64			157
	4,58	3,92	4,11	91
	4,58			65
		3,92	4,16	158
	4,76			126

acide benzoïque en milieu mixte

auteurs		ref.
eau-éthanol	JUILLARD	98
	THUAIRE	117
	GRUNWALD...	73
eau-acétone	AURIACOMBE-MOREL	90
eau-DMSO	AURIACOMBE-MOREL	90
eau-méthanol	BACARELLA...	160
	PARTON-ROGERS	73
	TABAGUA	143
	JUILLARD	98

ion anilinium en milieu mixte

auteurs		ref.
eau-méthanol	BACARELLA...	160

B = acide benzoïque
A = ion anilinium
N 1 = naphtalène substitué en -1
N 2 = naphtalène substitué en -2

BCS = butylcellosolve
DMSO= diméthylsulfoxyde
EtOH= éthanol

Tableau E

pK apparents des acides amino benzoïques en solution aqueuse à 25° et $\mu = 0$

données de la littérature

acide ortho amino benzoïque		*acide méta amino benzoïque*		*acide para amino benzoïque*		*auteurs*	*ref.*
pK_I	pK_{II}	pK_I	pK_{II}	pK_I	pK_{II}		
2,17	4,85					LEGGATTE - DUNN	35
2,12	4,90	3,01	4,60	2,40	4,82	VANDENBELT ...	51
2,09	4,97	3,07	4,78	2,42	4,83	CHRISTENSEN ...	29
2,11	4,95	3,12	4,74	2,41	4,85	LUMME	119
	4,77				4,90	PELTIER	120
2,14	4,80			2,29	4,86	LIQUORI ...	121
2,05	4,95	3,07	4,73	2,38	4,89	KILPI	122
2,14	4,98	3,09	4,79	2,37	4,92	WINKELBLECH	123
	4,97		4,78		4,94	HOLMBERG	124
	4,97					LUNDEN	125
			4,63			SCHWARZENBACH - WILLI	126
		3,08	4,77		4,87	BRYSON	6
		3,05	4,60			CLEAR - BRANCH	127
					4,92	HEILBRONN	128
				2,45	4,85	ROBINSON	4
2,05		2,90		2,33		STROH	110
				2,49		ALBERT	130
				2,50		KLOTZ - GRUEN	42
				2,41	4,92	JOHNSTON	62
2,07	4,98					CUMMING	131
1,76				2,16		MYRBAECK	133
2,00	4,82			2,19	4,64	HAHN	134
				2,37	4,68	KUMLER	10
2,04				2,32		SVENSON	132
1,89	4,87			2,20	4,68	SCHMIDT	43

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DES SCIENCES
DE PARIS

9, QUAI SAINT BERNARD - PARIS V^e

SERVICE DE LA SCOLARITÉ

Bureau des Enseignements du 3e Cycle

TÉLÉPHONE : 336-25-25 - P

PERMIS D'IMPRIMER

DOCTORAT : d'ETAT

THESE DE : ES-SCIENCES PHYSIQUES

Nom : MENTRE

Prénoms : Ivan, Guy

Né (e) le 23 AOUT 1943 à LEVALLOIS-PERRET. Dép^t SEINE

SUJETS

1ère THESE : " Tautomérie zwitterionique des acides amino benzoïques et naphtoïques. "

2e THESE (Propositions faites par la Faculté) : " Relations d'enthalpie libre en systèmes Benzéniques et Naphtaléniques. "

Vu et approuvé

Paris, le 30 MARS 1971.

Le Doyen de la Faculté
des Sciences de Paris

Vu et permis d'imprimer

Paris, le

Le Recteur de l'Académie
de Paris

UNIVERSITÉ DE PARIS

Sc. 3e c. 65-16